



Dynamique du mouillage pseudo-partiel de la silice par des fondus de polymère

M Yonger

► To cite this version:

M Yonger. Dynamique du mouillage pseudo-partiel de la silice par des fondus de polymère. Matière Molle [cond-mat.soft]. UPMC - Université Paris 6 Pierre et Marie Curie, 2016. Français. NNT : . tel-01391173

HAL Id: tel-01391173

<https://hal.science/tel-01391173>

Submitted on 2 Nov 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité
Physico-Chimie des Polymères

Ecole doctorale de Physique et Chimie des Matériaux (Paris)

Présentée par

Marc YONGER

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Dynamique du mouillage pseudo-partiel de la silice
par des fondus de polymère**

Soutenue le 12 Octobre 2016, devant un jury composé de :

M. Hugues BODIGUEL	<i>Rapporteur</i>
M. Günter REITER	<i>Rapporteur</i>
Mme. Marie-Caroline JULLIEN	<i>Examinatrice</i>
M. Thierry ONDARÇUHU	<i>Examinateur</i>
M. François LEQUEUX	<i>Directeur de thèse</i>
Mme. Emilie VERNEUIL	<i>Co-encadrante de thèse</i>
Mme. Françoise BROCHARD-WYART	<i>Invitée</i>
Mme. Hélène MONTES	<i>Invitée</i>
M. Laurent GUY	<i>Invité</i>

Résumé

Mots-clés : mouillage, silice, fondus de polymère, mouillage pseudo-partiel, films de mouillages, diffusion, imbibition poreux, polybutadiène

La silice de précipitation, poreuse à l'échelle de 10 nm, a de nombreuses applications industrielles dans lesquelles elle est mélangée avec des fondus de polymère, composés de molécules de dimension nanométrique. La surface de la silice est de haute énergie, si bien qu'elle tend à être recouverte par la plupart des liquides. Par conséquent, lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur la surface de la silice, un film « précurseur » s'étale au-devant de celle-ci, avec une épaisseur de l'ordre du nm. A l'aide d'observations macroscopiques et par imagerie ellipsométrique, nous avons mis en évidence que le polybutadiène et le polystyrène sont en conditions de mouillage pseudo-partiel avec la silice : une goutte macroscopique coexiste à l'équilibre avec le film précurseur en raison de la présence de forces à longue portée attractive à l'échelle du film. Le film précurseur est en fait formé de molécules quasi-isolées qui diffusent avec un coefficient de diffusion égal au coefficient d'auto diffusion mesuré en volume. Ceci nous donne des indications précieuses sur les interactions polymère/silice. Par ailleurs nous observons dans certains cas la croissance d'une instabilité, prenant la forme d'un film « secondaire » d'épaisseur supérieure à celle du film précurseur. Le polydiméthylsiloxane est quant à lui en conditions de mouillage total sur la silice, et seul un film existe à l'équilibre, les forces à longues portées étant répulsives. L'imbibition de la silice poreuse peut également se relier à ces observations. Finalement, nous déduisons que le film précurseur pour des faibles masses de polymères a peu d'impact sur la dynamique d'imbibition de pastilles de silice poreuse.

Remerciements

Mes trois années de thèses furent par moment stressantes et difficiles, mais toujours agréables et motivantes, cela grâce à un environnement de travail et personnel très favorable.

Je tiens tout d'abord à remercier François LEQUEUX, mon directeur de thèse. Après m'avoir proposé ce sujet en stage de Master, il m'a accompagné et écouté tout au long de ce travail. La richesse de nos discussions scientifiques, ainsi que celle de ses chemises en couleur, ont joué un rôle majeur dans mes recherches, le tout avec un enthousiasme et un naturel très agréable.

J'ai eu la chance d'être encadré par 4 autres personnes. Emilie VERNEUIL et Hélène MONTES au laboratoire SIMM, ainsi que Aurélie PAPON et Laurent GUY, chez Solvay Silica, à Collonges-au-Mont-d'Or.

Je remercie Emilie pour sa disponibilité, sa motivation et son implication dans le projet. Ses conseils expérimentaux m'ont été d'une aide précieuse, ainsi que ses interventions dans certaines interprétations expérimentales délicates. Ses relectures attentives ont également permis de compenser mes lacunes grammaticales. Je suis également très reconnaissant envers Hélène pour sa bonne humeur et son énergie, sans lesquelles il aurait été bien plus difficile de garder le sourire durant ces trois années. Son implication, weekend inclus, et sa pédagogie m'ont régulièrement soutenu, sans oublier ses apports en calories réguliers à base de chouquettes. Avec François, Emilie et Hélène ont formé une équipe d'encadrement au SIMM complète et agréable, que je prendrais comme exemple dans ma vie professionnelle.

Du côté industriel, merci à Aurélie pour avoir lancé le projet, et pour les régulières discussions à Paris et à Lyon. Merci pour m'avoir donné l'occasion de rencontrer des chercheurs et techniciens Solvay lors de manipulations ou de présentations. Je tiens à remercier Aurélie et Laurent pour la liberté qu'ils nous ont laissé et la confiance qu'ils nous ont accordé lors de ces travaux, étant restés très en amont des applications industrielles. Leur accueil lors de nos réunions régulières fut exemplaire.

Je suis également reconnaissant envers Guylaine DUCOURET pour son aide précieuse en rhéologie et Mohamed HANAFI pour son assistance sur les manipulations de caractérisation des fondus polymères.

De plus, je remercie l'ensemble des membres permanents ou non-permanents du SIMM, ainsi que mes autres amis à l'ESPCI qui ont participé à la bonne ambiance qui m'a permis de m'épanouir au travail, et après le travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier Charlene pour son amour et son support au quotidien, sans qui je n'aurais su aller travailler dans la bonne humeur tous les jours. Me supporter à la maison au quotidien durant cette thèse a, je pense, nécessité une grande patience. Merci également à ma famille qui m'a procuré lors de weekends ou de semaine de véritables bouffées d'air frais vis-à-vis de mes travaux.

Enfin, j'aimerais remercier les membres de mon jury qui ont accepté de juger mon travail de thèse lors de ma soutenance ayant eu lieu à l'ESPCI le 12 Octobre 2016. Je remercie Thierry ONDARÇUHU du CEMES, président du jury, Hugues BODIGUEL de Grenoble INP et Günter REITER

Remerciements

de l'université de Fribourg, tous deux rapporteurs, Marie-Caroline JULLIEN de Gulliver, examinatrice, ainsi que Françoise BROCHARD-WYART d'avoir accepté l'invitation à juger ma soutenance.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I. Bibliographie	3
1. Mouillage simple	3
A. Mouillage partiel	3
B. Mouillage total.....	4
i. Lois de Tanner	4
2. Forces de Van der Waals	7
A. Interaction entre deux plans.....	7
i. Energie d'un film mince.....	7
ii. Pression correspondante.....	8
iii. Définition de la pression de disjonction.....	9
B. Constante de Hamaker.....	9
C. Matériaux stratifiés	10
i. Energie du film	10
ii. Pression de disjonction.....	11
3. Autres interactions à longue portée à l'échelle des chaînes de polymère.....	12
i. Coupure moléculaire.....	12
ii. Entropie des chaînes.....	13
4. Mouillage en tenant compte des interactions à longue portée	14
A. Retour sur les conditions de mouillage.....	14
B. Etats d'équilibres de gouttes déposées sur un solide en conditions de mouillage total ou pseudo-partiel.	15
i. Cas du mouillage total	15
ii. Cas du mouillage pseudo-partiel.....	17
C. Autre approche : Influence de la pression de Laplace.....	19
D. Dynamique des films de mouillage.....	21
E. Second film de mouillage	21
5. Imbibition de poreux.....	23
6. Questions ouvertes	23
Chapitre II. Matériel et méthodes	25
1. Polymères.....	25
A. Polybutadiene (PBD)	25
i. Caractéristiques.....	25
ii. Dimension des chaînes de PBd.....	25
iii. Transition vitreuse.....	28
iv. Viscosité	29
v. Tension de surface	30
vi. Paramètre d'étalement du PBd sur la silice.....	31
B. Polydiméthylsiloxane (PDMS)	32
i. Dimensions des chaînes	32
ii. Viscosité	33
C. Polystyrène (PS)	33
i. Dimension des chaînes.....	33
ii. Transition vitreuse.....	33
iii. Viscosité	33
2. Plaquettes de silicium	34
A. Caractéristiques.....	34

Table des matières

B.	Nettoyage	34
C.	Epaisseur de silice.....	35
D.	Prise en eau.....	35
3.	Substrat poreux	36
A.	Caractéristiques.....	36
B.	Analyse élémentaire.....	37
C.	Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	38
D.	Calorimétrie différentielle à Balayage (DSC)	39
E.	Pressage	40
F.	Volume poreux	40
G.	Porosimétrie	41
H.	Prise en eau.....	42
4.	Contrôle de l'humidité.....	44
5.	Observation de l'étalement de gouttes.....	45
A.	Expériences macroscopiques	45
i.	Dispositif.....	45
ii.	Méthodes de mesure pour les gouttes sur wafers.....	46
iii.	Méthodes pour les gouttes sur pastilles poreuses	47
B.	Ellipsométrie	47
i.	Dispositif.....	48
ii.	Mesures	49
iii.	Traitement	51
iv.	Loi de dispersion	51
v.	Epaisseur.....	52
vi.	Courbure et angle de contact	53
vii.	Précision des mesures.....	54
Chapitre III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère :		
résultats expérimentaux.....		57
1.	Films précurseurs	57
A.	Profils des films	58
B.	Cinétique diffusive.....	60
i.	Géométrie du problème	60
ii.	Résolution de l'équation de diffusion en géométrie cylindrique avec D indépendant de h.....	61
iii.	Equation de diffusion avec un coefficient dépendant de l'épaisseur de liquide.....	62
iv.	Comparaison avec les expériences de mouillage avec le PBd	63
v.	Longueur du film précurseur.....	65
vi.	Temps courts et diffusion plane	66
vii.	Cas des expériences macroscopiques.....	70
viii.	Cas des chaînes de PS.....	71
ix.	Cas du PDMS.....	72
C.	Variation de h_1 avec la physico-chimie du système	74
D.	Variation de D avec la physico-chimie du système	75
i.	Effet de la masse molaire des chaînes de PBd et de la température.....	75
ii.	Effet de l'épaisseur de la couche de silice	76
iii.	Effet du volume.....	76
E.	Instabilité précurseur	77
2.	Films secondaires	78
A.	Conditions d'observation.....	79
i.	Vitesse de la ligne de contact.....	79
ii.	Volume de la goutte	79
iii.	Humidité relative	80
iv.	Epaisseur de silice.....	80

v.	Masse molaire des chaînes de PBd.....	81
vi.	Température.....	81
B.	Zoologies.....	82
i.	Structure du film secondaire.....	82
ii.	Influence de la température sur la structure du film secondaire.....	84
C.	Epaisseur du film secondaire.....	84
D.	Cinétique d'avancée du film secondaire.....	85
i.	Dépendance de D_2^* avec la masse molaire des chaînes.....	87
ii.	Effet de l'épaisseur de silice et de l'humidité sur D_2^*	88
E.	Arrêt du film secondaire.....	89
F.	Instabilités.....	89
3.	Gouttes macroscopiques.....	91
A.	Cinétique d'étalement de la goutte.....	91
i.	Arrêt de la goutte et film secondaire.....	92
ii.	Loi de Tanner modifiée.....	93
iii.	Solution numérique.....	94
iv.	Modèle Tanner initial.....	94
v.	Approximation du Modèle près de l'équilibre.....	95
vi.	Ajustement aux données expérimentales.....	96
B.	Viscosités effectives.....	97
C.	Déplacement de l'état d'équilibre.....	99
i.	Influence de l'humidité relative.....	99
ii.	Influence de l'épaisseur de la couche de silice.....	100
iii.	Influence de la température.....	100
D.	Angle de contact à l'équilibre.....	101
i.	Effet du volume de la goutte.....	101
ii.	Effet de la masse molaire des chaînes de PBd.....	102
iii.	Effet de l'épaisseur de la couche de silice.....	102
iv.	Effet de l'humidité relative.....	103
E.	Cas particulier des petites gouttes.....	103
F.	Cas particulier des gouttes posées successivement côte à côte.....	103
4.	Ce qu'il faut retenir sur des observations sur les wafers de silicium oxydés.....	105
Chapitre IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium		107
1.	Equilibre thermodynamique des fondus sur la silice.....	107
A.	Conditions de mouillage.....	107
i.	PDMS sur substrat de silice.....	107
ii.	PBD et PS sur substrat de silice.....	107
B.	Films précurseurs.....	107
C.	Angle de contact à l'équilibre.....	109
i.	Cas du PDMS en mouillage total.....	109
ii.	Cas du PBD et du PS en mouillage pseudo partiel.....	109
D.	Présence d'un film secondaire dans le cas du mouillage pseudo partiel.....	114
i.	Instabilité.....	114
ii.	Angle de contact à l'équilibre.....	114
E.	Ce qu'il faut retenir sur l'équilibre entre la goutte et les différents films de mouillage.....	116
2.	Dynamique d'avancée du film précurseur.....	117
A.	Mécanisme de diffusion pilotant l'avancée des films précurseurs de PBd et de PS.....	117
i.	La dissipation ne se fait pas au niveau du coin de la goutte.....	117
ii.	Dissipation dans le film précurseur.....	117
B.	Mécanisme de diffusion pilotant l'avancée d'un film précurseur de PDMS.....	119
C.	Discussion sur la vitesse de la goutte et l'apparition d'un film précurseur.....	120
D.	Ce qu'il faut retenir sur la dynamique du film précurseur.....	121

Table des matières

3. Dynamique du film secondaire	121
A. Mise en équations de la variation d'épaisseur au niveau du film secondaire.....	122
B. Naissance du film secondaire	123
C. Croissance d'instabilité dans la littérature	125
D. Paramètres pilotant la croissance du film secondaire.....	127
i. Conditions initiales.....	127
ii. Volume des gouttes.....	128
iii. Interactions à longue portée.....	128
iv. Température.....	129
E. Ce qu'il faut retenir sur la dynamique du film secondaire.....	130
4. Dynamique de la goutte	130
A. Littérature avec PI.....	130
B. Déplacement de l'équilibre	131
i. Dépôt de goutte sur un film déjà établi.....	132
ii. Volume de la goutte.....	132
iii. Effet de l'humidité relative	132
iv. Effet de l'épaisseur de silice.....	133
v. Effet de la masse molaire du PBd	133
C. Ce qu'il faut retenir sur la dynamique de la goutte	133
5. Dans quelle mesure la pression de Laplace pilote l'état d'équilibre ?.....	134
Cjapitre V. Imbibition de la silice poreuse par le polybutadiène	137
1. Etalement d'une goutte sur un substrat poreux	137
A. Evolution temporelle du rayon et de l'angle de contact de la goutte.....	137
B. Absorption de liquide dans les pores	139
i. Cinétique diffusive.....	139
ii. Effet de l'humidité sur la cinétique d'absorption.....	141
iii. Effet de la masse molaire des chaînes sur la cinétique d'imbibition	142
iv. Influence de la taille des pores	142
2. Discussions sur l'imbibition de polymère dans le substrat poreux.....	143
A. Effet de l'humidité.....	143
B. Relation entre le coefficient de diffusion lié à l'imbibition, la masse molaire et le rayon des pores.....	144
i. Processus d'imbibition de Washburn	144
ii. Processus d'imbibition par le film précurseur.....	146
iii. Comparaison avec les observations expérimentales.....	149
3. Ce qu'il faut retenir sur l'imbibition spontanée de pastille poreuse.....	150
Conclusion générale et questions ouvertes	153
Annexe 1. Energie surfacique liée au confinement des chaînes	159
Annexe 2. Equation de lubrification dans les raccords entre les gouttes et les films de mouillage.....	161
Annexe 3. Calcul de la formation des ponts capillaires.....	163
Références	167

Introduction

Ces dernières années, on retrouve dans l'industrie de plus en plus de produits fabriqués à partir de suspensions de poudres dans divers liquides, et ce dans un large panel de secteurs : agroalimentaire, automobile, énergie, habitat, etc...

Par exemple, la société Solvay Silica produit des silices amorphes de précipitation sous forme d'agrégats. Elles sont utilisées dans de nombreuses applications comme le dentifrice, les matériaux composites ou la mise sur support d'additifs agroalimentaires. Dans ces applications, l'interaction entre la silice et le milieu dans lequel elle est dispersée (ou bien qu'elle absorbe) est un paramètre critique. Dans le cas de l'application au pneu par exemple, la réussite technologique de cette silice tient à sa capacité de se disperser très finement dans la matrice élastomère au cours du malaxage. Il est donc important de bien comprendre l'opération par laquelle le milieu environnant entre en contact avec les micropertes de silice.

La première étape de mise en interaction est le mouillage par la phase suspendante. La plupart des liquides simples et des polymères ont des interactions fortes avec les surfaces de silice, mais la dynamique du mouillage peut varier énormément selon la physico-chimie des fluides considérés. Il est donc important de bien connaître les mécanismes de mouillage de la silice par les liquides simples et les polymères avec lesquels elle est en contact au cours de ses applications actuelles ou futures. De façon plus générale, il est souhaitable de pouvoir prévoir comment des molécules de types variés vont entrer en compétition lors du mouillage de la silice.

Le but de cette thèse est donc d'étudier le mouillage de la silice par des liquides, en partie sur des systèmes complexes, lorsque celle-ci est poreuse et rugueuse. Nous nous concentrons exclusivement sur des fondus de polymère : du polydiméthylsiloxane (PDMS), du polystyrène (PS) et de manière plus approfondie sur du polybutadiène (PBd), afin de mimer l'application aux pneumatiques, le PBd étant l'un des composants principaux de la matrice élastomère.

En fait, nous nous attendons à ce que la plupart des liquides aient tendance à recouvrir totalement la silice lorsqu'ils sont mis en contact avec celle-ci. Cela signifie qu'un ou plusieurs films de liquide nanométriques avancent très rapidement sur la surface de la silice, avant le mouillage macroscopique. Ces films précurseurs sont très minces (quelques nanomètres d'épaisseur). Or dans le cas des micropertes de silice, la rugosité et la porosité ont des échelles caractéristiques identiques aux films de mouillage, situées entre 1 et 100 nm. Par ailleurs, les chaînes de polymère sont des molécules ayant une dimension caractéristique de l'ordre du nm, proche de l'épaisseur des films de mouillage également. Nous nous demandons alors quels sont les phénomènes physiques importants à ces échelles nanométriques (voir Figure 0.1).

De plus, bien que connus depuis un siècle, ces films nanométriques ne sont imagés que depuis moins de dix ans sur des surfaces planes. Il n'existe aucune littérature dédiée à l'étude de l'effet spécifique des films précurseurs sur l'imbibition des poreux. Afin d'obtenir une compréhension rationnelle du mouillage et de l'imbibition des particules de silice, il est donc nécessaire de procéder en plusieurs étapes.

Dans un premier chapitre, nous dresserons l'état de l'art sur le mouillage en général. Nous détaillerons ensuite quelles sont les interactions connues entre les films fins de polymère et la silice à

l'échelle des films de mouillage, et quelles sont les conséquences sur les conditions de mouillage. Nous verrons ainsi que le PBd et le PS sont en conditions de mouillage pseudo-partiel avec la silice, alors que le PDMS est en conditions de mouillage total. Enfin, nous expliquerons quelques notions préliminaires sur l'imbibition spontanée de substrat poreux par des liquides.

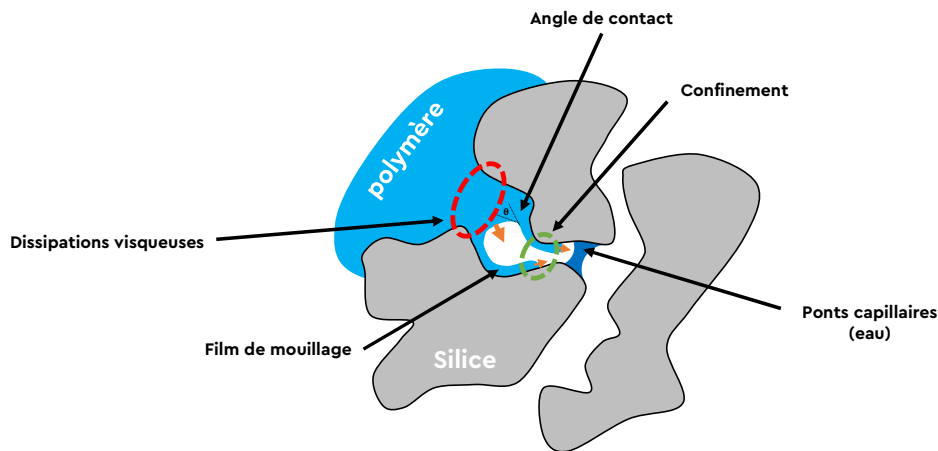


Figure 0.1 : Schéma de l'imbibition d'un poreux par un liquide formant des films de mouillage sur les parois du substrat.

Ensuite, dans le chapitre II, après avoir caractérisé chacun des polymères et substrats étudiés dans ce travail, nous détaillerons les montages expérimentaux mis en place pour l'étude du mouillage de la silice par les fondus de polymère, notamment un montage d'observation macroscopique et un montage d'imagerie ellipsométrique à l'échelle microscopique.

Dans un 3^e chapitre, nous exposerons les résultats d'expériences menées sur des wafers de silicium oxydés (donc recouverts d'une couche lisse de silice), qui sont des substrats modèles, sans rugosité et sans porosité, qui nous permettent d'observer et de comprendre l'étalement des films de mouillage, et d'en étudier les conséquences sur l'étalement de la goutte (voir Figure 0.2).

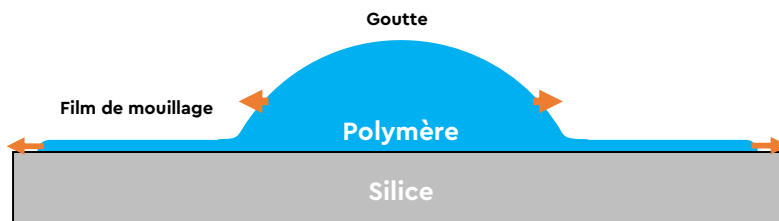


Figure 0.2 : Schéma de l'étalement d'une goutte formant un film de mouillage sur un substrat lisse

Puis, dans le chapitre IV, nous discuterons des résultats décrits dans le chapitre précédent, en expliquant les états d'équilibres obtenus en mouillage total et en mouillage pseudo-partiel, et en tirant des conclusions sur les interactions ayant lieu à l'échelle des films de mouillage. Avec la même démarche, nous discuterons également de la dynamique d'étalement des différents films de mouillage et de la goutte.

Enfin, dans un 5^e et dernier chapitre, nous discuterons de l'imbibition de substrats poreux, à la lueur des observations et conclusions réalisées sur la silice lisse. Après présentation des observations expérimentales de gouttes déposées sur des pastilles composées de silice industrielle poreuse, nous les interpréterons et nous discuterons des mécanismes mis en jeu lors de l'imbibition spontanée de polymère dans des pores nanométriques.

Chapitre I

Bibliographie

1. Mouillage simple

Lorsqu'un liquide est déposé sur un substrat solide, celui-ci peut s'y étaler dessus (le « mouiller ») ou non, auquel cas il formera à l'état d'équilibre une (ou plusieurs) goutte(s), une galette ou un film sur le substrat. Pour prédire le caractère mouillant d'un liquide, on définit un paramètre d'étalement S , qui est la différence entre l'énergie de la surface du substrat sec et celle de la surface mouillée.

$$S = E_{sec}^{substrat} - E_{mouillé}^{substrat} \quad (I.1)$$

Le mouillage d'un substrat par un liquide met en jeu 3 interfaces : solide-liquide (sl), liquide-vapeur (lv) et solide-vapeur (sv). Ces interfaces ont toutes un coût énergétique, quantifié par la tension de surface, (ou tension superficielle, ou encore tension interfaciale) γ , exprimée en J/m² ou N/m, qui correspond à l'énergie $F_{interface}$ à fournir pour augmenter la surface \mathcal{A} d'une interface :

$$\gamma = \left[\frac{\partial F_{interface}}{\partial \mathcal{A}} \right]_{T,V,n} \quad (I.2)$$

Par la suite, on notera γ pour désigner γ_{lv} . L'équation (I.1) peut être exprimée en fonction des tensions superficielles liées aux trois interfaces en présence :

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma) \quad (I.3)$$

Selon le signe de S , il sera moins coûteux en énergie de former une goutte de liquide à la surface du substrat ($S < 0$, mouillage partiel) ou alors d'y former un film de liquide ($S > 0$, mouillage total).

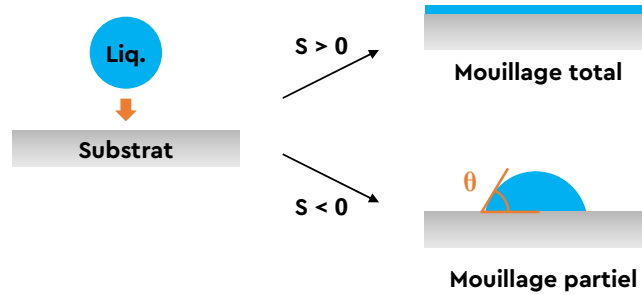


Figure I.1 : Etat final d'une goutte déposée sur une surface plane en fonction de S .

Ainsi, ce sont les affinités entre le liquide et le substrat qui pilotent les conditions de mouillage.

A. Mouillage partiel

Le cas d'un paramètre d'étalement S négatif est appelé mouillage partiel, et la calotte sphérique formée a un angle de contact θ_{eq} à l'équilibre (voir Figure I.2). On dit que le liquide est plus (θ_{eq} faible) ou moins (θ_{eq} élevé) mouillant en fonction de cet angle de contact. En écrivant l'équilibre des forces horizontales au niveau de la ligne de contact (ou ligne triple, ou encore coin de liquide), on obtient la relation de Young-Dupré :

$$\gamma \cos \theta_{eq} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (I.4)$$

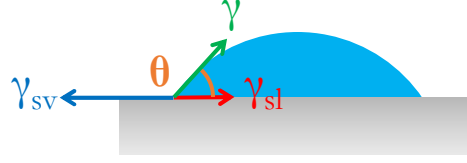


Figure I.2 : Angle de contact au coin de la goutte.

Ou bien, en reportant dans l'équation (I.3) :

$$S = \gamma(\cos \theta_{eq} - 1) \quad (I.5)$$

B. Mouillage total

Quand le paramètre d'étalement est positif, on est dans le cas du mouillage total. A l'équilibre, un film de liquide recouvre le substrat afin d'abaisser l'énergie du système. Si le substrat est de dimension infinie (plusieurs ordres de grandeur au-dessus de la taille de la goutte déposée), ce film a une épaisseur nanométrique. Ce cas correspond aux solides ayant une surface de haute énergie (γ_{sv} élevée).

Le processus d'étalement d'une goutte de liquide sur un substrat totalement mouillant a notamment été étudié par Hardy [1] qui a mis en évidence la présence d'un film nanométrique s'étalant au-devant de la goutte, qu'on appelle film précurseur (ou film de mouillage). La goutte macroscopique va, à son échelle, ne plus « voir » la surface du substrat et s'étaler sur son film précurseur préétabli, jusqu'à former un film recouvrant toute la surface. Tanner [2] a observé expérimentalement la cinétique d'étalement de cette goutte s'étalant sur son propre film, formant un angle de contact dynamique $\theta(t)$. Il a mis en évidence une loi universelle à laquelle obéit l'évolution temporelle de l'angle de contact dynamique :

$$\theta \sim t^{-3/10} \quad (I.6)$$

Le rayon de la base de la calotte sphérique (la goutte) r_g suit également une loi universelle :

$$r_g \sim t^{1/10} \quad (I.7)$$

i. Lois de Tanner

Nous allons dans ce paragraphe voir qu'il est possible de justifier ces lois de Tanner expérimentales par le calcul.

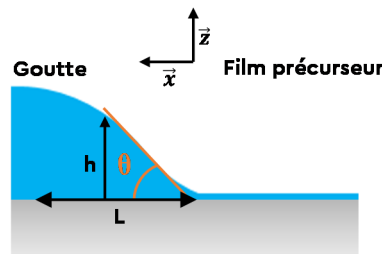


Figure I.3 : Coin de la goutte dans le cadre du mouillage total.

Pour cela, nous avons besoin de faire deux hypothèses :

- Nous devons nous placer dans le régime capillaire, c'est-à-dire un régime où la goutte est suffisamment petite pour que l'on néglige la gravité. On définit la longueur capillaire l_c

comme la dimension caractéristique d'un volume de liquide tel que les forces capillaires (de l'ordre de γ/l_c) aient le même ordre de grandeur que les forces gravitationnelles (de l'ordre de $\rho g l_c$). Ainsi, la goutte doit être plus petite que l_c , donné par l'équation (I.8). Typiquement, l_c est de l'ordre du millimètre, pour les fondus de polymère.

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (I.8)$$

- La deuxième hypothèse à poser est celle dite de lubrification. Pour une goutte de volume V_g , et de taille caractéristique $L \sim V_g^{1/3}$, on examine la hauteur h de liquide près de la ligne de contact. Si l'angle de contact θ est faible, alors $h \ll L$ (voir Figure I.3) et les écoulements dans le coin de la goutte obéissent à l'hypothèse de lubrification. Dans le cadre de cette hypothèse, il est possible de simplifier fortement le problème posé [3] : lorsque le coin de liquide avance, nous pouvons négliger la composante verticale de la vitesse dans l'écoulement du liquide, et dire que la variation de la vitesse se fait principalement selon la dimension verticale z . Enfin, on peut considérer que la pression est constante selon la direction perpendiculaire à la paroi. Il est très usuel de se placer dans cette approximation lorsque l'on étudie l'hydrodynamique des gouttes de faible angle de contact et des films de liquide ([2], [4]–[8]).

Considérons le coin de liquide que forme la goutte au niveau de la ligne de contact entre la goutte et son film (voir Figure I.3). Cette ligne de contact avance avec une vitesse V . On s'est placé dans l'hypothèse de la lubrification : la pente de l'interface liquide-vapeur ne varie que faiblement. Dans ce cas, la hauteur h de liquide dans la goutte à une distance x de la ligne de contact est donné par :

$$h \cong \theta x \quad (I.9)$$

Le gradient de la vitesse dans le liquide $v(z)$ (écoulement de Poiseuille) s'écrit donc :

$$\frac{dv}{dz} \cong \frac{V}{h} \cong \frac{V}{\theta x} \quad (I.10)$$

Calculons maintenant l'énergie (linéique, dans la direction y) dissipée par les effets visqueux :

$$E_{visqueuse} = \int_0^\infty dx \int_0^{h(x)} dz \eta \cdot \left(\frac{dv}{dz} \right)^2 \quad (I.11)$$

$$E_{visqueuse} \cong \int_0^\infty dx \eta \frac{V^2}{h(x)^2} \cdot h(x) \sim \frac{\eta V^2}{\theta} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \quad (I.12)$$

Le calcul plus précis ([9], équation 6.4) donne un facteur 3 :

$$E_{visqueuse} = \frac{3\eta V^2}{\theta} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \quad (I.13)$$

On pose l égal à l'intégrale dans l'équation (I.13). Cette intégrale est divergente, il faut donc introduire une coupure aux grands x (le raccord est de dimension caractéristique L), mais aussi aux petits x (la taille des molécules a_0). On a donc :

I. Bibliographie

$$l = \int_0^\infty \frac{dx}{x} = \ln\left(\frac{L}{a_0}\right) \quad (I.14)$$

Lorsque la goutte s'étale, l'énergie dissipée compense la puissance motrice liée aux énergies de surface $F.V$, où V est la vitesse de la ligne de contact et F la force tirant la goutte. Cette dernière s'écrit :

$$F = F_{film(angle\ nul)}^{traction} + F_{goutte}^{traction} \quad (I.15)$$

$$F = \gamma - \gamma \cos \theta \quad (I.16)$$

$$F \cong \gamma \frac{\theta^2}{2} \quad (I.17)$$

Nous avons donc :

$$E_{visqueuse} = F.V = \frac{3\eta V^2}{\theta} l \quad (I.18)$$

Il vient donc, d'après l'équation (I.17) :

$$\theta^3 = \frac{6\eta V}{\gamma} l \quad (I.19)$$

Ou, en posant $V^* = \gamma/\eta$, la vitesse caractéristique, que l'on retrouve dans la plupart des phénomènes capillaires en régime visqueux :

$$\theta^3 = \frac{6V}{V^*} l \quad (I.20)$$

Un calcul plus précis, tenant compte de la forme du raccord, donne un pré-facteur égal à 9 plutôt que 6. C'est la loi de Cox-Voinov ([10], [11]).

Afin de relier la vitesse V de la ligne de contact, donc la variation du rayon r_g de la goutte, à la variation de θ , nous allons établir la conservation du volume de liquide dans la goutte au court du temps (en négligeant les pertes de liquide dans les films de mouillage).

L'angle de contact étant petit, on peut écrire que le volume V_g de la goutte qui est une calotte sphérique (avec une erreur relative inférieure à 5% tant que $\theta < 30^\circ$) en fonction de r_g et θ :

$$V_g \approx \frac{\pi}{4} r_g^3 \theta \quad (I.21)$$

On pose $L = V_g^{1/3}$, ce qui définit bien une dimension caractéristique de la goutte (avant le dépôt) :

$$r_g \approx \left(\frac{4}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} L \theta^{-1/3} \quad (I.22)$$

La vitesse de la ligne de contact est donc donnée par la relation géométrique :

$$V = \frac{dr_g}{dt} \approx -\left(\frac{4}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{L}{3} \theta^{-4/3} \frac{d\theta}{dt} \quad (I.23)$$

En réinjectant dans l'équation (I.20), il vient :

$$\theta^{13/3} = -\left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/3} \frac{2LL}{V^*} \frac{d\theta}{dt} \quad (I.24)$$

Ainsi, on retrouve la loi de Tanner :

$$\theta \sim \left(\frac{L}{V^*t}\right)^{3/10} \quad (I.25)$$

Et avec l'équation (I.22), on retrouve que

$$r_g \sim L \left(\frac{V^*t}{L}\right)^{1/10} \text{ et } V = \frac{dr_g}{dt} \sim L^{9/10} V^{*1/10} t^{-9/10} \quad (I.26)$$

La chimie de surface, c'est-à-dire les tensions superficielles entre le liquide, le substrat et l'atmosphère, ainsi que la viscosité du liquide pilotent l'évolution d'une goutte que l'on dépose sur un solide. Cette description est tout à fait adaptée à l'étude de systèmes simples (molécules simples, substrats homogènes) mais peut s'avérer limitée lorsque le système se complexifie avec des interactions supplémentaires au niveau du film précurseur. Les forces F tirant sur la goutte sont modifiées et ont une expression plus complexe.

2. Forces de Van der Waals

Il existe plusieurs sortes d'interactions supplémentaires pouvant influencer sur les conditions de mouillage. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux interactions de Van der Waals (VdW), qui peuvent avoir un effet significatif sur l'étalement d'un liquide sur un solide.

Toutes les molécules, mêmes neutres, sont polarisables. Cela veut dire que, sous l'action d'un champ électrique, leur nuage électronique est susceptible de se déplacer, et ainsi créer un moment dipolaire avec le noyau, qui viendra s'ajouter à l'éventuel moment dipolaire permanent de la molécule. Le champ électrique polarisant peut venir du moment dipolaire d'une molécule voisine, également polarisable. Ainsi, deux molécules neutres, sans moment dipolaire permanent, peuvent interagir via des interactions entre leurs dipôles induits car elles sont polarisables. Ces interactions sont dites de VdW, d'après l'équation éponyme donnant l'équation d'état des gaz et des liquides : $(P+a/V^2)(V-b) = RT$. Le terme en a/V^2 provient des interactions attractives entre les molécules neutres, que l'on appelle également forces de Van der Waals.

Deux molécules neutres A et B, distantes de d , interagissant entre elles via des forces de VdW ont une énergie attractive V_{AB} donnée par (dans la limite où $d < \lambda_{VdW} = 100 \text{ nm}$) :

$$V_{AB} = -k\alpha_A\alpha_B \frac{1}{d^6} \quad (I.27)$$

Où α_A et α_B sont les polarisabilités électriques des molécules A et B, et k une constante dépendant peu de A et B. C'est ce type d'interaction et uniquement celui-ci qui nous intéresse dans cette partie

A. Interaction entre deux plans

i. Énergie d'un film mince

Lorsque l'on regarde un film très fin de liquide sur un substrat, les molécules du liquide, celles du substrat solide et celles de l'atmosphère peuvent interagir entre elles. Ainsi, il nous faut intégrer sur toute la surface plane du liquide l'équation (I.27) en prenant en compte toutes les interactions possibles. L'énergie d'interaction n'est pas une grandeur extensive : l'énergie de 4 molécules qui interagissent n'est pas strictement égale à 2 fois l'énergie de deux molécules en interaction. Chaque

I. Bibliographie

molécule interagit avec toutes ses voisines et non deux à deux. Cependant l'intégrale obtenue nous donne une bonne approximation de l'énergie d'interactions entre les deux interfaces d'un film, même si cette approximation devient de plus en plus discutable quand on augmente le nombre d'interfaces en interaction. Pour une géométrie de film plan d'épaisseur h , cette énergie est donnée par :

$$E_{vdW} = -\frac{A}{12\pi h^2}, \quad a_0 < h < \lambda_{vdW} \quad (I.28)$$

Où A est une constante dite de Hamaker, qui dépend des propriétés macroscopiques des trois matériaux (substrat, liquide, atmosphère). L'équation (I.28) n'est valable que lorsque l'épaisseur est supérieure à la taille moléculaire a_0 (sinon il faut prendre en compte le coût en énergie pour arracher la dernière couche moléculaire) et inférieure à $\lambda_{vdW} \sim 100$ nm (afin de respecter le domaine de validité de l'équation (I.27)).

La constante de Hamaker A peut être positive ou négative. Dans le premier cas ($A > 0$), l'énergie de VdW $E_{vdW}(h)$ est négative mais croissante avec h , par conséquent, un film fin va réduire son énergie lorsque son épaisseur h va diminuer. Dans ce cas, les interactions de VdW sont attractives, car les interfaces liquide-solide et liquide-air s'attirent l'une et l'autre. On dit que le film est instable car si on le laisse libre, son épaisseur diminue jusqu'à ce que le film se brise pour former des gouttelettes.

Dans le cas où A est négatif, $E_{vdW}(h)$ est positive mais décroissante avec h . Nous sommes dans le cas opposé : le film réduit son énergie en s'épaississant. Les interfaces tendent à se repousser, les interactions de VdW sont répulsives. Un film libre dans ces conditions sera dit stable, car les interactions de VdW s'opposent à l'aminçissement du film, l'empêchant ainsi de se briser.

ii. Pression correspondante

Les interactions de VdW mènent à des forces qui s'appliquent sur des surfaces composées par les interfaces du liquide. Elles peuvent être assimilées à une pression qui s'applique sur celles-ci, qui est égale à la dérivée de l'énergie surfacique $E_{vdW}(h)$ par rapport à l'épaisseur. On appelle cette pression la pression de disjonction, ou pression de Derjaguin : $\Pi(h)$. Ce deuxième nom est peut-être moins trompeur : cette pression peut être négative ou positive selon le signe de A et donc ne tend pas nécessairement à disjoindre les interfaces.

Historiquement, on mesure cette pression en déterminant l'énergie à **fournir** à un film fin pour qu'il maintienne son épaisseur h . C'est donc l'opposé de la pression ressentie par le film via les forces à longue portée.

$$\Pi_{vdW} = -\frac{dE_{vdW}}{dh} = -\frac{A}{6\pi h^3}, \quad a_0 < h < \lambda \quad (I.29)$$

Dans le cas d'interactions de VdW attractives, $A > 0$ et Π_{vdW} est négative. Cela signifie qu'il faut fournir au film une pression négative pour annuler la pression exercée par les interfaces. Celle-ci est donc positive, les interfaces s'attirent et appuient sur le film.

Dans le cas contraire d'interactions de VdW répulsives, $A < 0$ et donc Π_{vdW} est positive. Il faut fournir une pression supplémentaire au film pour annuler l'effet des forces de VdW, qui appliquent donc une pression négative sur les interfaces : elles se repoussent.

iii. Définition de la pression de disjonction

En fait, de façon plus générale, la pression de disjonction est l'opposée de la dérivée de l'énergie totale du film. S'il y a d'autres forces à longue portée que les interactions VdW, celles-ci doivent être prises en compte dans la pression de disjonction, que l'on note $\Pi(h)$ lorsqu'elle tient compte de toutes les interactions à longue portée.

B. Constante de Hamaker

La constante d'Hamaker peut être calculée en prenant en compte des paramètres macroscopiques des matériaux, tels que leur indice de réfraction et leur permittivité électrique. La théorie de Lifshitz [12] nous permet de prédire la constante de Hamaker pour deux matériaux 1 et 2 interagissant à travers un film composé d'un matériau 3 (voir Figure I.4).

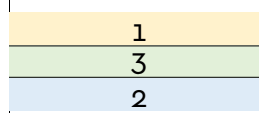


Figure I.4 : Indices des milieux interagissant dans l'équation (I.30)

$$A \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 - n_3^2)^{1/2}(n_2^2 - n_3^2)^{1/2}[(n_1^2 - n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 - n_3^2)^{1/2}]} \quad (I.30)$$

ϵ_i est la permittivité relative du matériau i , n_i est l'indice de réfraction et ν_e est la fréquence de relaxation moléculaire, typiquement dans l'UV et environ égal à $3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. À noter que dans un milieu de permittivité magnétique nulle ($\mu_r = 0$), on a $n_i = (\epsilon_i)^{1/2}$.

Nous pouvons faire quelques remarques sur la formule (I.30). En effet, nous voyons que deux milieux identiques interagissant à travers un film fin composé d'un matériau différent imposent $A > 0$, donc les interactions en jeu sont attractives. Par ailleurs, il est notable que le premier terme de l'équation (I.30) ne puisse dépasser $(3/4)k_B T$, soit à peu près $3 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ à température ambiante. Pour des films classiques, le deuxième terme est typiquement de l'ordre de 10^{-19} à 10^{-20} J , et donc domine le premier terme. À noter que dans certains cas le premier terme peut dominer le second.

n_{air}	n_{Si} (à $\lambda=600\text{nm}$)	n_{SiO_2} (à $\lambda=600\text{nm}$)	n_{PBd} (à $\lambda=600\text{nm}$)	n_{PS} (à $\lambda=600\text{nm}$)	n_{PDMS}
1	3.939+0.02i [13]	1.46 [SOPRA]	1.50 [mesuré]	1.59 [14]	1.4 [15]
ϵ_{air}	ϵ_{Si} (à $\lambda=600\text{nm}$)	ϵ_{SiO_2} (à $\lambda=600\text{nm}$)	ϵ_{PBd} (à $\lambda=600\text{nm}$)	ϵ_{PS} (à $\lambda=600\text{nm}$)	ϵ_{PDMS}
1	15.5+0.16i [13]	2.13	2.25	2.53	1.96

Tableau I.1 : Indices optiques n_i et permittivités relatives ϵ_i des différents matériaux étudiés dans ce travail.

Les indices optiques et permittivités électriques relatives des polymères étudiés, ainsi que de la silice, du silicium et de l'air ont été répertoriés dans le Tableau I.1. Nous reportons dans le Tableau I.2 les constantes de Hamaker mesurées pour des films composés des 3 mêmes polymères, en considérant deux substrats possibles : soit un film de polymère posé sur de la silice dans l'air, ou bien un film de polymère posé sur du silicium, toujours dans l'air.

Polymère	$A_{\text{SiO}_2/\text{polymère}/\text{Air}} = A_{\text{SiO}_2}$	$A_{\text{Si}/\text{polymère}/\text{Air}} = A_{\text{Si}}$
PBd	$5,34 \cdot 10^{-21} \text{ J}$	$-1,9 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
PS	$1,96 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$-2,15 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
PDMS	$-6,71 \cdot 10^{-21} \text{ J}$	$-1,62 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Tableau I.2 : Constantes de Hamaker de différents systèmes, composés d'un substrat de silice ou de silicium, d'une couche d'un des trois polymères que nous étudions, dans une atmosphère composée d'air.

On remarque que sur la silice, les films de PBd et de PS ressentent des interactions de VdW attractives contrairement au PDMS qui ressent des interactions répulsives sur la silice et le silicium.

C. Matériaux stratifiés

i. Energie du film

La plupart des expériences de mouillage rapportées dans la littérature sont, comme une partie des nôtres, réalisées sur des wafers de silicium ([8], [16]–[41]). Ces substrats sont composés de silicium, recouvert d’une couche d’oxyde naturel de quelques nm (typiquement 3), mais qui peut être plus épaisse si on lui fait subir un traitement spécifique (jusqu’à quelques centaines de nm). Nous reparlerons de cela dans le chapitre II. Lorsque la couche de silice est fine, des interactions sont possibles entre le silicium sous-jacent et les liquides déposés sur les wafers, à travers la couche de silice. L’expression de la contribution des forces de VdW à l’énergie surfacique du film s’en trouve donc modifiée. Il existe des formules approchées donnant cette énergie, pour un substrat de silicium, recouvert par une couche de silice d’épaisseur e_{SiO_2} , elle-même recouverte d’un film de polymère d’épaisseur h , le tout dans une atmosphère composée d’air ([32], [42]):

$$E_{vdw}(h) = -\frac{A_{SiO_2}}{12\pi h^2} + \frac{A_{SiO_2} - A_{Si}}{12\pi(h + e_{SiO_2})^2} \quad (I.31)$$

On représente sur la Figure I.5 les profils $E_{vdw}(h)$ calculés à partir de (I.31) pour des films de polymères déposés sur différents substrats, composés de silice pure, de silicium pur, ou de silicium recouvert par des couches de silice de diverses épaisseurs. Les calculs ont été réalisés pour chacun des 3 polymères que nous avons étudiés. Il est important de signaler que ces courbes ne tiennent pas compte de l’énergie nécessaire pour arracher la dernière couche moléculaire qui impose une coupure à l’échelle moléculaire. Nous reviendrons sur ce point dans la prochaine partie.

Nous voyons sur Figure I.5-c que l’énergie correspondant aux forces de VdW s’appliquant sur un film de PDMS est décroissante avec l’épaisseur du film quelle que soit la composition du substrat. Les interactions sont répulsives pour ce polymère.

Par contre, pour les PBd et PS, les profils de $E_{vdw}(h)$ ne sont pas forcément monotones selon l’épaisseur de silice présente sur le substrat de silicium. Les interactions de VdW sont répulsives avec un substrat de silicium pur alors qu’elles sont attractives sur de la silice pure. Par conséquent, il y aura une combinaison des deux effets sur un substrat stratifié silice/silicium. Aux petites épaisseurs, les interactions avec la couche de silice dominant et les forces de VdW sont donc attractives ($E_{vdw}(h)$ est croissant). Aux grandes épaisseurs, les interactions avec le silicium dominant et les forces de VdW sont répulsives ($E_{vdw}(h)$ est décroissant). La position du maximum d’énergie, qui est l’épaisseur où $E_{vdw}(h)$ change de sens de variation, dépend de l’épaisseur de silice : elle est à peu près égale à la moitié de celle-ci. Ainsi, sur la Figure I.5-a, on peut avoir l’impression que la courbe correspondant au film de PBd sur un substrat de silicium recouvert par 50 nm de silice est confondue à la courbe correspondant au substrat de silice pure, mais en fait elle présente un maximum vers $h = 25$ nm, où les énergies de VdW sont très faibles.

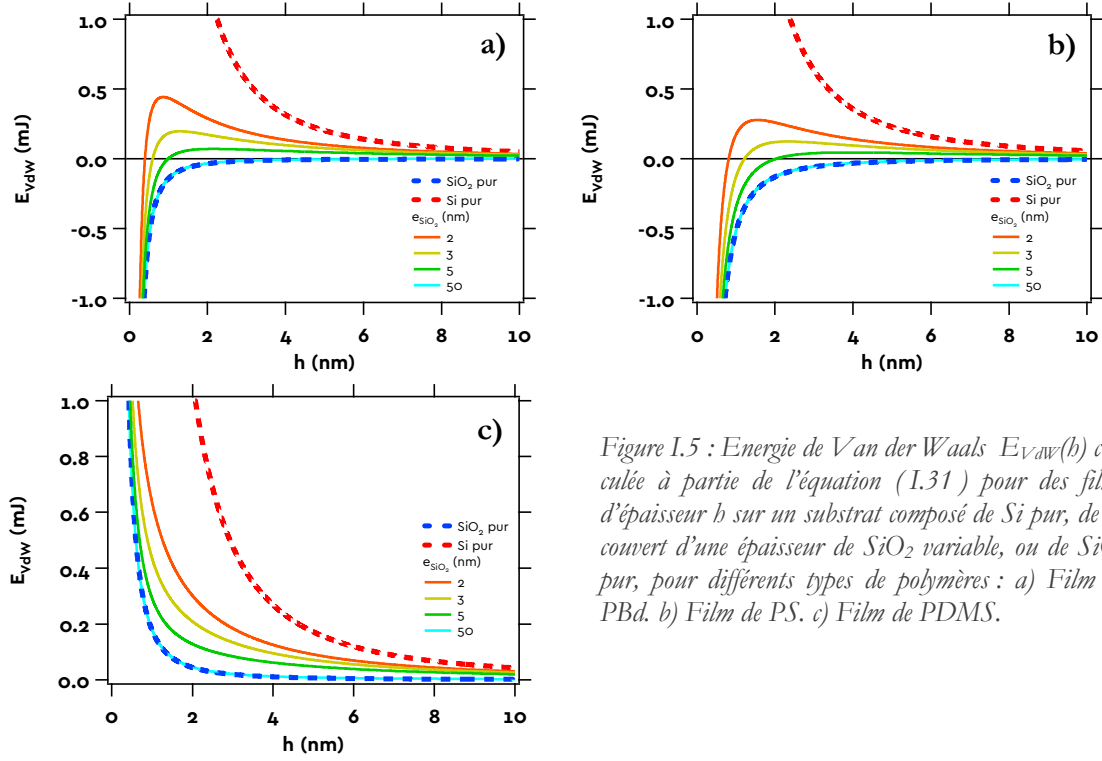


Figure I.5 : Energie de Van der Waals $E_{vdw}(h)$ calculée à partir de l'équation (I.31) pour des films d'épaisseur h sur un substrat composé de Si pur, de Si couvert d'une épaisseur de SiO_2 variable, ou de SiO_2 pur, pour différents types de polymères : a) Film de PBd. b) Film de PS. c) Film de PDMS.

ii. Pression de disjonction

On peut déduire de l'expression de l'énergie du film polymère donnée par l'équation (I.31) l'expression de la pression de disjonction correspondante en la dérivant par rapport à l'épaisseur h du film.

$$\Pi(h) = -\frac{dE_{vdw}}{dh} = -\frac{A_{\text{SiO}_2/\text{poly.}/\text{Air}}}{6\pi h^3} + \frac{A_{\text{SiO}_2/\text{poly.}/\text{Air}} - A_{\text{Si}/\text{poly.}/\text{Air}}}{6\pi(h + e_{\text{SiO}_2})^3} \quad (\text{I.32})$$

Comme dans le paragraphe précédent, nous représentons en Figure I.6 les profils de $\Pi(h)$ pour les trois polymères que nous avons étudiés sur différents substrats.

Dans le cas du PBd et du PS, comme pour $E_{vdw}(h)$, les profils de $\Pi(h)$ ne sont pas monotones car il y a deux contributions dans les forces de VdW, un terme attractif avec la silice et un terme répulsif avec le silicium. $\Pi(h)$ présente donc un maximum à une épaisseur que l'on va noter h_I'' . On calcule pour le PBd l'évolution de h_I'' et de $\Pi(h_I'')$ en fonction de e_{SiO_2} . On reporte les résultats sur la Figure I.7.

On y voit que h_I'' varie linéairement avec e_{SiO_2} mais que la pression de disjonction correspondante à ce maximum décroît très rapidement.

Le profil d'énergie et de pression $E_{vdw}(h)$ et $\Pi_{vdw}(h)$ dépendent très fortement de l'épaisseur de la couche de silice présente sur le wafer de silicium et de la nature du polymère. Pour une épaisseur donnée de PBd et le PS, les interactions de VdW peuvent être répulsives ou attractives selon e_{SiO_2} .

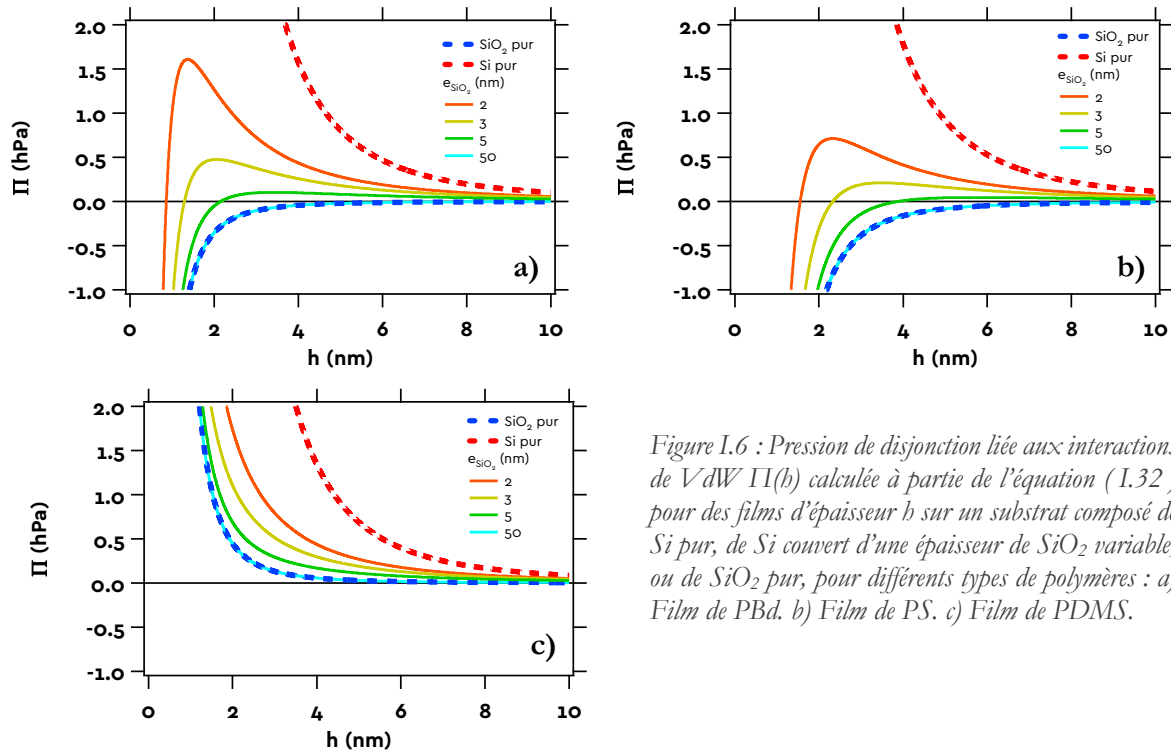


Figure I.6 : Pression de disjonction liée aux interactions de VdW $\Pi(h)$ calculée à partir de l'équation (I.32) pour des films d'épaisseur h sur un substrat composé de Si pur, de Si couvert d'une épaisseur de SiO_2 variable, ou de SiO_2 pur, pour différents types de polymères : a) Film de PBd. b) Film de PS. c) Film de PDMS.

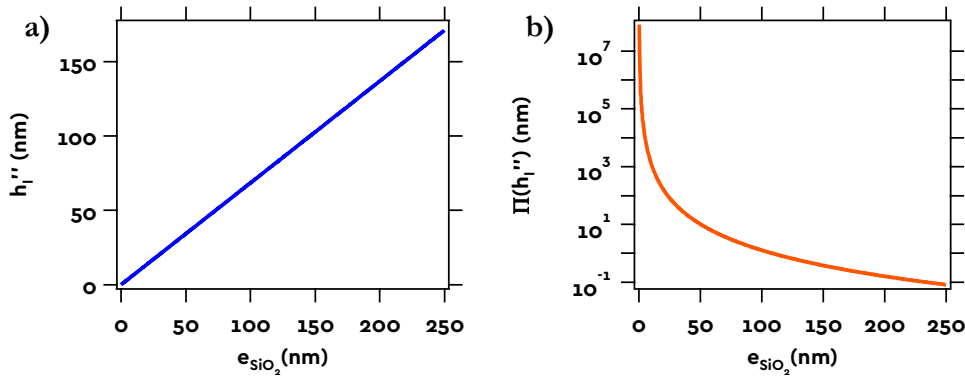


Figure I.7 : Effet de e_{SiO_2} sur h_1'' (a) et de $\Pi(h_1'')$ (b).

3. Autres interactions à longue portée à l'échelle des chaînes de polymère

Nous allons aborder dans cette partie les autres interactions à longue portée mises en jeu à l'échelle des films de mouillage.

i. Coupure moléculaire

Tout d'abord, il convient de compléter la description de l'énergie du film aux épaisseurs $h < a_0$, où a_0 est une taille moléculaire et où les interactions de VdW ne dominent pas. Dans cette gamme d'épaisseur, l'énergie de film est celle qui est nécessaire pour enlever la dernière couche moléculaire sur le substrat. A ces très faibles épaisseurs, on ne peut plus considérer les molécules dans un état dense, chaque molécule interagira moins avec ses voisines et plus avec le substrat et l'atmosphère : les interactions sont totalement modifiées de manière complexe. Il n'existe pas à notre connaissance de littérature sur le sujet.

Cette contribution supplémentaire entraîne l'existence d'une longueur de coupure à l'échelle moléculaire. Elle rend compte de ce que lorsque $h = 0$, le film n'existe plus. Il se crée une interface solide-air, et les interfaces liquide-air et liquide-solide n'existent plus. Comme il n'y a plus de film, il n'y a pas d'autres interactions. L'énergie d'un film inexistant ($h = 0$) est par conséquent donnée par :

$$E_{film}(h)_{h \rightarrow 0} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma = S \quad (I.33)$$

L'équation (I.33) nous permet de prédire l'allure générale de la coupure dans le profil d'énergie. Dans le cas d'un film composé de molécules simples où seules les interactions de VdW agissent sur le film, $E_{film}(h)$ s'écarte de $E_{VdW}(h)$ seulement lorsque $h < a_0$ la dimension caractéristique d'une molécule, et converge vers S lorsque $h \rightarrow 0$ comme l'illustre la Figure I.8.

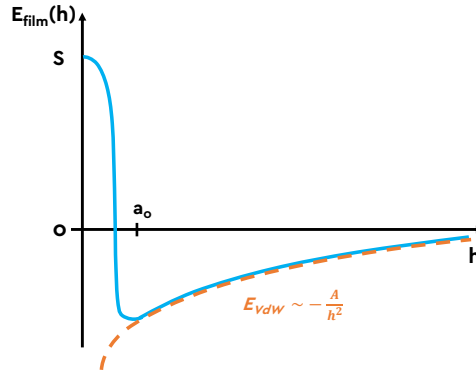


Figure I.8 : Présence d'une coupure moléculaire

ii. Entropie des chaînes

De plus, lorsque l'on étudie des films de polymère, il faut tenir compte des dimensions caractéristiques des chaînes de polymère, beaucoup plus grandes que des molécules simples comme l'eau. Les changements d'entropie des chaînes de polymère dans des films d'épaisseur nanométrique peuvent être du même ordre de grandeur que les énergies d'interaction de VdW et avoir une portée comparable. Il faut donc prendre en compte ces effets supplémentaires dans l'énergie du film de liquide.

Colby et al. ont calculé l'énergie libre d'une chaîne idéale de polymère isolée et confinée entre deux plaques séparées d'une épaisseur h (équation 3.51 de la référence [43]) :

$$F_{conf}^{ideal} \approx k_b T \cdot \left(\frac{R_0}{h} \right)^2 \quad (I.34)$$

Où k_b est la constante de Boltzmann, et $R_0 = N^{1/2} \cdot b$ la distance bout à bout d'une chaîne idéale, b étant la longueur du segment de Kuhn, qui représente la plus petite échelle de longueur à partir de laquelle la chaîne polymère peut être considérée comme un enchaînement libre de maillons.

Le cas particulier du fondu de polymère a été étudié par Ausserré [44], qui trouve une expression de l'énergie de confinement légèrement différente :

$$F_{conf}^{fondu} \approx k_b T \cdot \left(\frac{R_0^2}{b \cdot h} \right) \quad (I.35)$$

I. Bibliographie

Nous pouvons noter que ces deux expressions sont équivalentes lorsque l'épaisseur de confinement h est de l'ordre de la longueur du segment de Kuhn b . Nous verrons par la suite que nous sommes dans ce cas dans les films précurseurs.

Notons aussi que F_{conf} tend vers 0 dès que l'épaisseur h du film dépasse le rayon a du tube de reptation, de l'ordre de quelques nm, par effet d'écrantage [45]. L'équation (I.35) n'est donc valable que pour les très petites épaisseurs.

Pour déterminer l'énergie surfacique E_{conf} correspondante dans un film composé de chaînes isolées (ce qui est *a priori* le cas lorsque le confinement est de l'ordre de b , les chaînes ne pouvant pas s'interpénétrer), il faut diviser cette énergie par la surface caractéristique qu'occupe une chaîne isolée et confinée, soit R_0^2 , la taille caractéristique d'une chaîne idéale confinée ne variant pas par rapport à une chaîne libre, les 3 composantes spatiales d'une marche aléatoire à laquelle les chaînes idéales obéissent étant indépendantes :

$$E_{conf} = \frac{F_{conf}}{R_0^2} \approx \frac{k_b T}{b^2} \quad (I.36)$$

Dans le cas du PBd, où $b = 1$ nm (d'après [43]), à 20°C, pour un film confiné à 1 nm, l'énergie de confinement E_{conf} liée à la perte d'entropie des chaînes égale à 3.10^{-3} J/m². Elle est indépendante de la longueur des chaînes.

4. Mouillage en tenant compte des interactions à longue portée

A. Retour sur les conditions de mouillage

Le raisonnement que nous avons tenu en partie I.1 ne tient pas compte des éventuelles interactions à longue portée que nous avons décrites dans les deux parties précédentes.

Brochard-Wyart et al. [30] ont proposé une théorie prédisant comment ces interactions à longue portée modifient l'étalement. Ces auteurs ne considèrent que les forces à longue portée de Van der Waals [12] sur un substrat homogène, et une coupure moléculaire lorsque $h < a_0$:

$$E_{film}(h) = -\frac{A}{12\pi h^2}, h > a_0 \quad \lim_{h \rightarrow 0} [E_{film}(h)] = S \quad (I.37)$$

Ensuite, selon les signes de A et de S , il est possible de décrire non pas deux régimes de mouillage comme décrit en partie I.1, mais trois :

- Le **mouillage total** (Conditions : $S > 0$ et $A < 0$) : à l'équilibre, le substrat est recouvert d'un film de liquide, d'une épaisseur dépendante des interactions à longue portée et fixée par le volume initial de liquide et la surface du substrat.

- Le **mouillage partiel** (Conditions : $S < 0$ et $A < 0$ ou $S < 0$, $|S|$ est élevé et $A > 0$) : à l'équilibre, le substrat est recouvert de calottes sphériques ayant un angle de contact donné. Ailleurs que sous les calottes sphériques, le substrat est nu.

- Le **mouillage pseudo-partiel** (Tous les autres cas : $A > 0$ et $S > 0$ ou $A > 0$, $S < 0$ et $|S|$ faible) : à l'équilibre, des calottes sphériques (ayant un angle de contact macroscopique fixé) coexistent avec un film de liquide, d'une épaisseur dépendante de $E_{film}(h)$. A noter que si le volume total de liquide sur le substrat est inférieur à celui du film nanométrique recouvrant toute la surface du substrat, il

n'y aura pas de goutte macroscopique à l'équilibre. Le volume de transition sera explicité par la suite.

Dans le cas des substrats stratifiés, les interactions de VdW ne sont pas décrites par une seule constante de Hamaker (voir équation (I.32)). Les conditions définissant le type de mouillage sont plus générales :

- Le **mouillage total** : $S > 0$, interactions à longue portée strictement répulsives.
- Le **mouillage partiel** : $S < 0$ et interactions de VdW majoritairement attractives.
- Le **mouillage pseudo-partiel** : $S > 0$ ou $S < 0$ et $|S|$ faible, avec des interactions de VdW ayant une partie attractive.

Dans notre étude portant sur des fondus de PBd, PS et PDMS sur des wafers de silicium recouverts de différentes épaisseurs de silice, S sera toujours positif et grand (de l'ordre de 100mN/m, voir paragraphe II.1.A.vi). On peut donc supposer qu'on observera des situations de mouillage total ou pseudo-partiel.

D'après les prédictions des termes de VdW représentés sur la Figure I.5, on peut à ce que le PDMS, qui présente des interactions purement répulsives, soit systématiquement en situation de mouillage total.

En revanche, le PBd et le PS sont supposés présenter une partie attractive aux faibles épaisseurs. Selon la position de la coupure moléculaire par rapport à ce changement de signe des interactions à longue portée et selon l'épaisseur de la couche de silice, on peut s'attendre à observer des situations de mouillage pseudo-partiel. Notons que ce type de mouillage n'a jamais été observé dans la littérature (à notre connaissance) sur des systèmes aussi simples, un traitement de greffage chimique du silicium a été utilisé pour obtenir ce régime ([46], [47]) ou alors des chaînes de polymères ayant une structure complexe (étoile [17] ou copolymères [48]).

B. Etats d'équilibres de gouttes déposées sur un solide en conditions de mouillage total ou pseudo-partiel.

Brochard-Wyart et al. [30] ont décrit les états d'équilibre dans les différentes conditions de mouillage. Nous allons dans cette section les décrire pour le mouillage total et le mouillage pseudo-partiel.

i. Cas du mouillage total

L'état d'équilibre est un film de liquide, qui ne recouvre d'ailleurs pas forcément toute la surface du substrat. Dans le cas où le substrat est de dimension infinie, le liquide ne pourra pas recouvrir la totalité de sa surface. L'état d'équilibre sera donc une crêpe en équilibre avec du substrat nu.

Soit \mathcal{A} la surface de cette crêpe, et h son épaisseur. L'énergie libre $F(\mathcal{A}, h)$ de celle-ci correspond d'une part à l'énergie $(-\mathcal{A}.S)$ nécessaire à la création des interfaces entre les différentes phases et d'autre part à l'énergie associée aux interactions à longue portée. Elle est égale à :

$$F(\mathcal{A}, h) - F_{surface\ nue} = -\mathcal{A}.S + \mathcal{A}.E_{film}(h) \quad (I.38)$$

La variation de cette énergie est donnée par :

$$dF = -S.d\mathcal{A} + E_{film}(h)d\mathcal{A} - \mathcal{A}.\Pi(h)dh \quad (I.39)$$

I. Bibliographie

Par ailleurs, le volume de liquide V_g étant supposé constant, on a :

$$V_g = A \cdot h \quad (I.40)$$

$$h \cdot dA = -A \cdot dh \quad (I.41)$$

Nous pouvons maintenant à partir des équations (I.39) et (I.41) en déduire une expression de γ_{film} , une tension de surface effective prenant en compte, en plus de la tension de surface classique γ , la contribution des forces à longue portée.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right) = \gamma_{film} + \gamma_{sl} - \gamma_{sv} \quad (I.42)$$

$$\gamma_{film} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right) - (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) = \gamma + E_{film}(h) + h \cdot \Pi(h) \quad (I.43)$$

Par ailleurs, nous pouvons déduire de F l'épaisseur de la crêpe à l'équilibre :

$$\frac{\partial F}{\partial h} = 0 = -S \cdot \frac{dA}{dh} + E_{film}(h) \frac{dA}{dh} - A \cdot \Pi(h) \quad (I.44)$$

$$S = E_{film}(h) + \Pi(h) \cdot h \quad (I.45)$$

Les solutions de cette équation différentielle (I.45) nous donnent la ou les épaisseurs possibles des films de liquide à l'équilibre. Elle(s) peut (peuvent) être retrouvée(s) par construction (voir les exemples ci-dessous, en Figure I.9), il s'agit de l'épaisseur au(x) point(s) d'interception de la (les) tangente(s) à la courbe de $E_{film}(h)$ interceptant l'axe des ordonnées à S (voir Figure I.9)

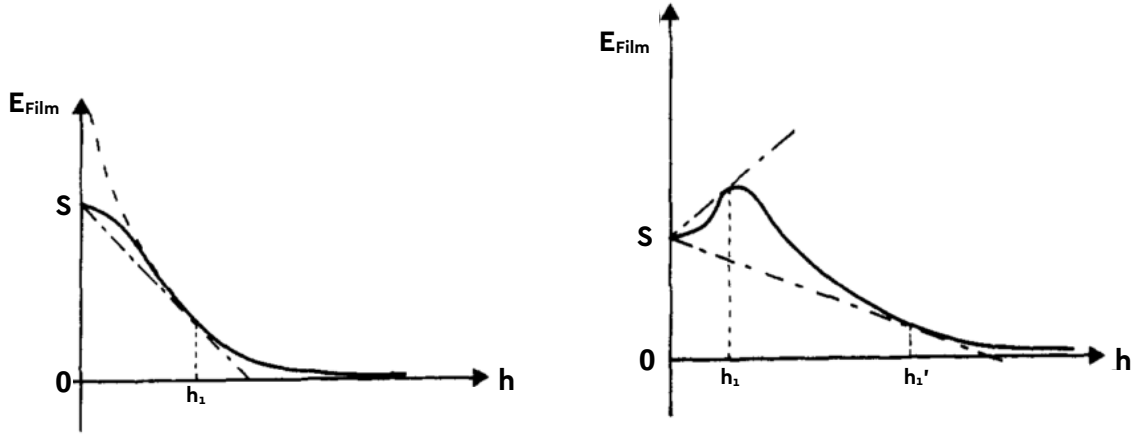


Figure I.9 : Exemples tirés de [30] de la détermination de h_1 sur des profils de $E_{film}(h)$ correspondant au mouillage total.

Dans le cas où plusieurs épaisseurs sont solutions, h_1 peut prendre deux valeurs possibles. Notons qu'il est également nécessaire, afin que l'équilibre soit stable, que [49] :

$$\frac{\partial^2 E_{film}}{\partial h^2} > 0 \quad (I.46)$$

Ainsi, dans le deuxième exemple donné sur la Figure I.9, h_1' est une épaisseur d'équilibre stable.

Dans le cas où la surface du substrat est finie et de surface inférieure à celle (qui dépend du volume de liquide déposé) de la crêpe d'épaisseur h_1 , l'état d'équilibre ne correspond plus au cas du liquide

au contact d'une surface nue. Dans ce cas, la goutte va constituer un film homogène d'épaisseur fixée par la géométrie du problème.

ii. Cas du mouillage pseudo-partiel

Ici, la situation est différente : dans l'approche de Brochard-Wyart et al., deux cas sont distingués, soit il n'y a pas suffisamment de liquide pour recouvrir d'un film de mouillage toute la surface du substrat, et dans ce premier cas, le film s'étale et vide la goutte avant d'avoir recouvert le substrat. L'état d'équilibre est identique à celui du mouillage total. Dans le second cas, il n'y a pas assez de liquide, et l'état d'équilibre est une goutte macroscopique coexistant avec son film précurseur. Il y a donc une relation supplémentaire qui impose un équilibre de pression entre la goutte et le film. Nous allons traiter chacun de ces deux cas à part.

a. Cas des faibles volumes de liquide

Lorsque l'état d'équilibre est un film avec la surface nue du substrat, on détermine son épaisseur en minimisant l'énergie de la crêpe, afin d'obtenir son épaisseur h_1 à l'état final, égale à la solution de l'équation (I.45). Cet état d'équilibre n'est possible que si le film de mouillage est à l'équilibre thermodynamique, donc d'épaisseur h_1 , et ne peut recouvrir toute la surface du substrat sans vider la goutte. Ce cas est équivalent à celui du mouillage total sur un substrat de taille infinie, décrit dans le paragraphe précédent. Nous illustrons la détermination de h_1 pour les faibles volumes en mouillage pseudo-partiel sur la Figure I.10.

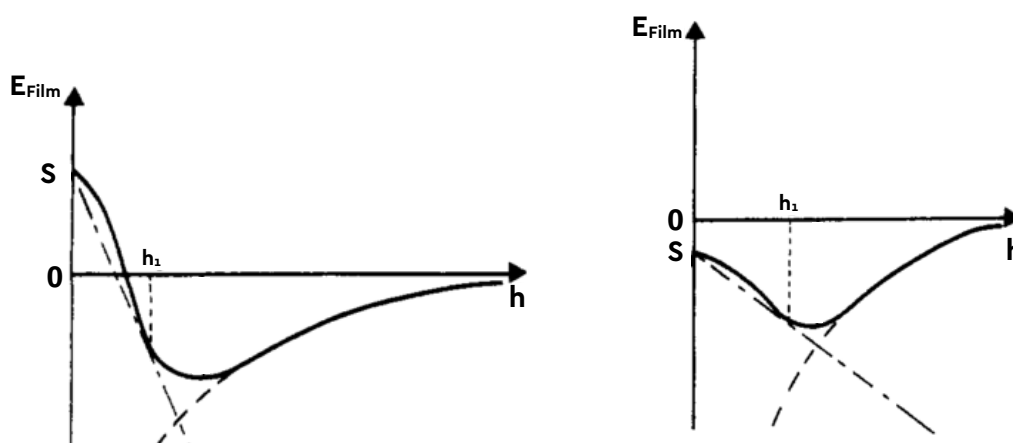


Figure I.10 : Exemples de détermination de h_1 sur des profils de $E_{\text{film}}(h)$ correspondant aux gouttes de faible volume en mouillage pseudo-partiel (équilibre entre film et surface nue).

b. Gros volumes de liquide : film de mouillage

Lorsqu'il y a suffisamment de liquide pour que le film précurseur recouvre la surface du substrat, il y a un équilibre entre un film et une goutte. A l'équilibre, la pression dans la goutte et dans le film sont égales et quasi-nulles (on néglige ici la pression de Laplace dans la goutte, dont on va montrer qu'elle est en général négligeable en pratique dans la partie suivante).

On en déduit que la pression de Derjaguin est également nulle. L'épaisseur du film est donc donnée par la position du minimum h_1 dans le profil d'énergie du film $E_{\text{film}}(h)$.

Dans le cas du mouillage partiel, l'angle de contact est donné par la relation de Young-Dupré (I.5), déterminée à l'aide de l'équilibre des forces horizontales au niveau du coin de la goutte, en contact avec le substrat.

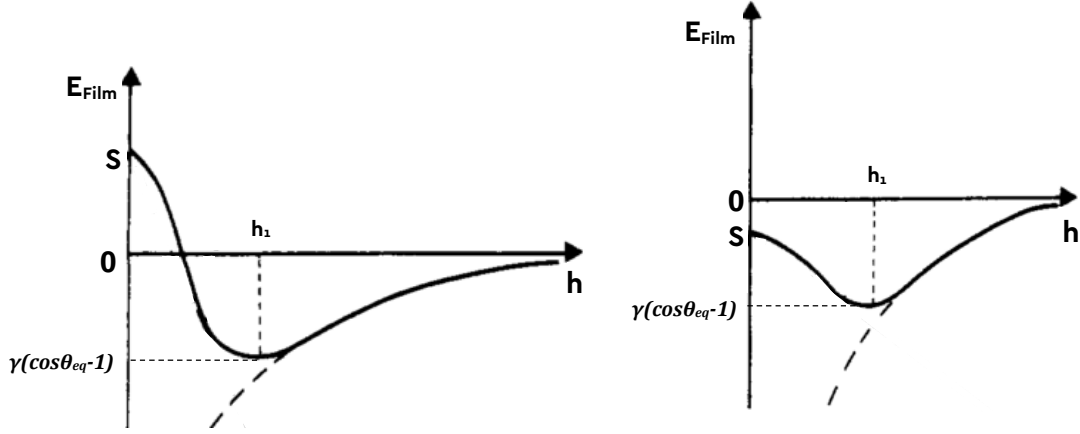


Figure I.11 : Exemples de détermination de h_1 sur des profils de $E_{film}(h)$ correspondant aux gouttes de grand volume en mouillage pseudo-partiel (équilibre entre film et goutte macroscopique).

Cependant, dans le cas du mouillage pseudo-partiel, l'angle de contact macroscopique est modifié de par la présence du film de mouillage d'épaisseur h_1 . Le coin de la goutte n'est pas en contact avec le substrat mais avec son propre film. Il faut donc modifier la relation de Young-Dupré.

En effet, au niveau de la ligne de contact entre la goutte et le film, l'équilibre des forces horizontales devient :

$$\gamma_{film} = \gamma \cos \theta_{eq} \quad (I.47)$$

Où γ_{film} est la tension de surface liquide-vapeur effective au niveau du film nanométrique, donnée par l'équation (I.43). A l'épaisseur $h = h_1$, la pression de Derjaguin est nulle. Par conséquent, on a :

$$\gamma_{film} = \gamma + E_{film}(h_1) \quad (I.48)$$

Nous pouvons en déduire θ_{eq} grâce à l'équation (I.47) :

$$\gamma (\cos \theta_{eq} - 1) = E_{film}(h_1) \quad (I.49)$$

Et ainsi toute la géométrie de l'état d'équilibre est déterminée : une goutte coexiste avec un film d'épaisseur h_1 correspondant au minimum d'énergie $E_{film}(h)$ et se raccorde avec le film précurseur avec un angle θ_{eq} fixé par l'équation (I.49).

A noter que les conditions de mouillage pseudo-partielles ont été observées expérimentalement à quelques reprises ([17], [46]–[48]).

Il est important de noter que ces résultats ne sont valables qu'à l'état d'équilibre. Celui-ci, y compris l'angle de contact de la goutte microscopique, dépend de l'allure du profil d'énergie des interactions à longue portée, qui agissent à l'échelle du film précurseur.

Nous signalons que la dynamique des gouttes s'étalant sur des substrats en conditions de mouillage pseudo-partiel est supposée suivre la loi de Cox-Voinov ([10], [11]), proche de l'équation (I.20), adaptée au mouillage partiel :

$$\theta^3 - \theta_{eq}^3 = \frac{9V}{V_*} l \quad (I.50)$$

En pratique, dans le cas du mouillage partiel, cette loi n'est pas toujours vérifiée lorsque la vitesse de la ligne de contact est faible, en raison d'inhomogénéités de surface provoquant l'accrochage de la ligne triple et une hystérèse de l'angle de contact [46]. Dans le cas du mouillage pseudo-partiel, la présence du film précurseur masque les inhomogénéités de surface, mais une hystérèse subsisterait par l'effet du film précurseur sur le raccord.

C. Autre approche : Influence de la pression de Laplace

Une autre approche pour décrire l'équilibre a été adoptée par Churaev [50] et reprise par Yeh et al. [51] et Starov plus tard [52]. Ils considèrent également un équilibre entre une goutte de liquide sur un substrat (ou le ménisque dans un capillaire) et un film de mouillage (donc des conditions de mouillage pseudo-partiel). A l'équilibre, les pressions sont égales dans le film et dans la goutte. La différence avec les travaux de Brochard et al., c'est que la pression dans la goutte n'est pas considérée comme égale à la pression atmosphérique : on considère la pression de Laplace (parfois appelée pression capillaire) liée à la courbure R_c de l'interface liquide/air de la goutte :

$$P_L = \frac{2 \cdot \gamma}{R_c} \quad (I.51)$$

A l'équilibre, la pression dans la goutte est donc $P_{atm} + P_L$. Par ailleurs, le film a une courbure nulle, et son épaisseur est homogène. Π étant la pression qu'il faut fournir au film pour que son épaisseur ne varie pas, cela signifie que dans le film, la pression est $P_{atm} - \Pi$. Par conséquent, lorsque la goutte est à l'équilibre sur son film, on a :

$$\Pi(h_1) = -P_L \quad (I.52)$$

$\Pi(h_1)$ n'est donc pas nul lorsque la goutte est en équilibre sur son film et l'équilibre dépend de la pression de Laplace dans la goutte.

Par ailleurs, au niveau des forces capillaires, la projection horizontales de l'équilibre des forces nous donne (d'après l'expression de γ_{film} donnée en (I.43)) :

$$\gamma + h_1 \cdot \Pi(h_1) + E_{film}(h_1) = \gamma \cos \theta_e \quad (I.53)$$

D'après la définition de Π :

$$-E_{film}(\infty) + E_{film}(h_1) = \int_{h_1}^{\infty} \Pi(h) dh \quad (I.54)$$

$E_{film}(\infty)$ étant nulle (les forces de longue portée ont une portée limitée), on a donc une équation de l'équilibre entre une goutte macroscopique et un film de mouillage :

$$\gamma(\cos \theta_e - 1) = h_1 \cdot \Pi(h_1) + \int_{h_1}^{\infty} \Pi(h) dh = I \quad (I.55)$$

$\cos(\theta_{eq})$ étant nécessairement inférieur à 1, on en déduit une condition pour qu'une goutte macroscopique puisse coexister avec son film :

$$h_1 \cdot \Pi(h_1) + \int_{h_1}^{\infty} \Pi(h) dh = I < 0 \quad (I.56)$$

I. Bibliographie

Cette équation est équivalente à celle démontrée par Brochard et al. (voir équation (I.49)), sauf qu'ici la pression de Laplace n'est pas négligée et $\Pi(h_1)$ n'est pas nulle. C'est particulièrement pertinent lorsque l'on étudie une géométrie d'écoulement qui impose une valeur absolue de pression de Laplace importante, telle qu'un ménisque dans un pore de faible rayon.

Il faut également respecter la condition énoncée dans l'équation (I.46), qui peut être réécrite de la façon suivante :

$$\left. \frac{d\Pi}{dh} \right|_{h=h_1} < 0 \quad (I.57)$$

Géométriquement, il est possible de vérifier facilement si ces deux conditions sont remplies. Par exemple, pour le profil de pression de Derjaguin représenté en Figure I.12, on considère un équilibre entre une goutte et un film de mouillage. La courbure de la goutte va imposer une pression $P_e = -P_L$ dans le film de mouillage (voir Figure I.12). Deux épaisseurs de films sont possibles (points P_1 et P_1'), mais seul le point P_1 correspond à un équilibre stable (condition de l'équation (I.57)). La seule épaisseur de film pouvant être en équilibre avec une goutte de telle courbure est donc l'épaisseur notée h_e sur la Figure I.12. Dans ce cas, $I = (S_+) - (S_-) + P_e h_e$ (voir Figure I.12). Ici un angle de contact existe car l'aire $I < 0$. L'angle de contact à l'équilibre sera d'autant plus élevé que la différence des aires négatives et positives sera grande.

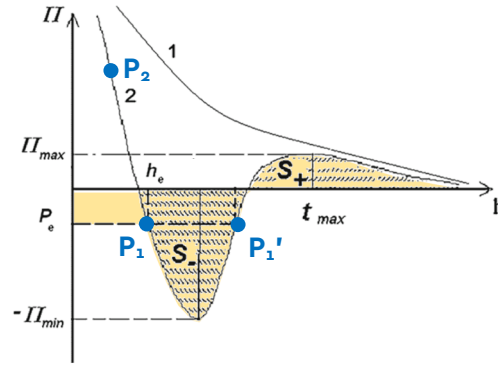


Figure I.12 : Tiré de [52] Détermination graphique de I , nous donnant l'angle de contact à l'équilibre d'après l'équation (I.55).

Sur le même exemple, si on considère un ménisque dans un tube capillaire, son interface a une courbure négative. Dans ce cas, la pression capillaire sera également négative, et il faut donc se placer sur le profil de la pression de disjonction à une pression positive (point P_2). Dans ce cas, I peut être positif et il est impossible d'après cette théorie qu'un équilibre se produise entre une goutte et un film de mouillage. C'est ce qu'a étudié Garoff et al.[53] de manière théorique : il a déterminé le nombre de points d'inflexion que peut présenter un profil d'épaisseur en fonction des conditions de mouillage et de la pression capillaire. Par exemple, le profil schématisé sur la Figure I.13 possède trois points d'inflexion, et seules les conditions de mouillage pseudo-partiel, avec une pression de Laplace positive permet l'observation d'un tel nombre de points d'inflexion à l'équilibre.

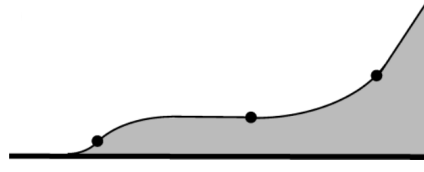


Figure I.13 : Illustration tirée de [53] mettant en évidence les 3 points d'inflexion présents lorsqu'une goutte est en équilibre avec son film précurseur.

En pratique, cet effet n'intervient que pour des rayons de courbure extrêmement faibles. En prenant par exemple $h_1 = 1$ nm, et $A = 5,3 \cdot 10^{-21}$ J, on obtient un effet de la pression capillaire lorsque $2\gamma/R_c \sim \Pi(h_1)$, donc lorsque $R_c \sim 100$ nm.

Nous retiendrons seulement que l'état d'équilibre (h_1, θ_{eq}) dépend, en plus des interactions à longue portée, de la géométrie de l'écoulement et de la pression de Laplace dans le liquide, dont le signe peut varier, et dont la valeur absolue peut être élevée dans les tubes capillaires de très petites dimensions.

D. Dynamique des films de mouillage

Après le dépôt d'une goutte sur un substrat en mouillage total ou pseudo partiel, le film précurseur se déploie au-devant de la goutte. Il a été observé expérimentalement sur des polymères en mouillage total [19], [20], [54], [55] que sa longueur L varie en $t^{1/2}$. Il obéit donc à une cinétique diffusive, et on peut définir un coefficient de diffusion effectif, comme dans l'équation (I.58). Il n'existe pas d'étude de l'avancée du précurseur en mouillage pseudo-partiel à notre connaissance.

$$L = \sqrt{D_{eff} \cdot t} \quad (I.58)$$

Cazabat et al. se sont également intéressés à la variation du coefficient de diffusion en fonction de plusieurs paramètres.

D'abord, ils ont étudié la variation de D_{eff} lié à l'avancée d'un film précurseur de PDMS (en mouillage total) en fonction de la masse molaire M_n des chaînes, et en fonction de l'humidité relative ([19], [20]). Ils trouvent que D_{eff} varie en M_n^{-1} en atmosphère sèche, et D_{eff} est indépendant de la masse des chaînes en atmosphère humide.

Ils ont plus tard [55] étudié la variation de D_{eff} pour des films précurseurs de PDMS sur des substrats dont la surface a été traitée afin de modifier le paramètre d'étalement S . Ils y trouvent que $D_{eff}(S)$ présente un maximum. Si S est trop faible, il ne se forme pas de film, et s'il est trop élevé, les molécules ont trop d'affinités avec la surface, et leur mobilité est réduite, ce qui réduit D_{eff} .

Plus récemment, Mate [37] a été le seul à notre connaissance à mesurer des dynamiques d'avancée de films précurseurs plus lentes, en $t^{0.3}$ ou $t^{0.4}$, pour des films précurseurs de PDMS, TEHOS, squalane, et Fomblin (huile fluorée) sur des wafers de silicium oxydés.

E. Second film de mouillage

Lorsqu'une goutte s'étale en formant un film précurseur, il a déjà été prédit et observé pour des fondus de polymère en mouillage total une structure plus complexe que celle schématisée sur la Figure I.3. Il peut se former un raccord atypique entre la goutte et le film précurseur, appelé « pied », ou film secondaire, tel que schématisé par Bruinsma[56], comme illustré en Figure I.14. L'existence de telles structures en conditions de mouillage pseudo-partiel n'a pas été étudiée.

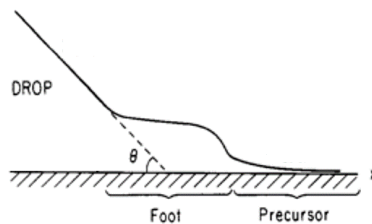


Figure I.14 : Tiré de [56], schéma du pied, ou film secondaire

Brochard et de Gennes[57] ont mis en évidence ce « pied » entre la goutte et le film précurseur, qui peut apparaître lorsque les chaînes glissent sur la surface. Le « pied » est une zone en surpression, nécessaire pour pousser le film précurseur, dont l'épaisseur varie comme la longueur des chaînes. Bruinsma[56] a plus tard complété la description, en modélisant l'écoulement en fonction de la mobilité des monomères au niveau du substrat par rapport à leur mobilité en masse. Lorsque les monomères peuvent glisser au niveau de la surface, la description de Brochard et de Gennes est théoriquement confirmée par Bruinsma et l'épaisseur du « pied » est proportionnelle à la masse molaire des chaînes. Par contre, lorsque les chaînes ne glissent pas et s'adsorbent à la surface, il se forme un film secondaire différent, dans lequel des chaînes mobiles reptent à l'intérieur du réseau formé par les chaînes adsorbées. Dans ce cas, l'épaisseur du film secondaire est proportionnelle au rayon de giration R_g des chaînes, et donc varie en $M_n^{1/2}$.

Ensuite, Léger et al.[25], [26] ont observé des films secondaires simples de PDMS sur des wafers de silicium, en mouillage total. Ils observent des films secondaires uniquement sur des fondus enchevêtrés. L'épaisseur du film secondaire varie en $M_n^{1/2}$ donc comme R_g . La dynamique d'avancée du film secondaire suit également une loi de diffusion, et son épaisseur est donnée par une équation caractéristique de la diffusion. Les coefficients de diffusion D_2 mis en évidence par l'avancée du film secondaire (et par l'analyse de $h(x)$ au niveau du front de celui-ci) varient avec la masse molaire en $M_n^{-2.3}$, c'est-à-dire avec la même variation que le coefficient d'autodiffusion des chaînes, décrivant la dynamique du centre de masse d'une chaîne qui rept en volume. Ainsi, dans la littérature restreinte sur les films secondaires, les interprétations se limitent à un effet dynamique d'avancée de pelotes Gaussiennes.

Cazabat et al.[17] ont quant à eux observé des structures de film de mouillage complexes évoquant les films secondaires, qu'ils appellent films stratifiés, en marche d'escalier. Nous reportons le profil d'épaisseur qu'ils ont observé avec des fondus de tetrakis(2-ethyl-hexoxy)-silane (TEHOS), un polymère en étoile, sur la Figure I.15. Ils expliquent la formation de telles structures par le fait que les chaînes étoilées s'ordonnent en une phase de type smectique. Le profil d'énergie est dans ce cas supposé présenter plusieurs minima correspondant aux couches ordonnées successives. Avec les polymères que nous étudions dans ce travail (PBd, PS, PDMS), on ne s'attend pas à avoir une telle structuration ordonnée. Dalnoki-Veress et al. [48] ont également observé ce genre de structure fine de film de mouillage.

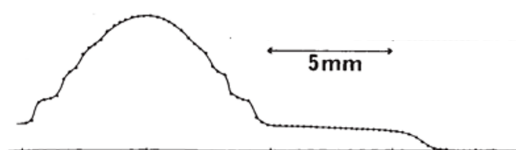


Figure I.15 : Tiré de [17], profil d'épaisseur de liquide lors de l'écoulement de TEHOS sur un wafer de silicium oxydé. Formation d'un film stratifié.

5. Imbibition de poreux

Nous allons dans ce travail conduire quelques expériences d'imbibition spontanée de goutte déposées sur des substrats poreux. La goutte se vide dans les pores du substrat.



Figure I.16 : Schéma de l'imbibition spontanée d'une goutte sur un substrat poreux

De tels systèmes n'ont que très peu été étudiés à notre connaissance. Brochard et al. [58] ont travaillé sur un système relativement proche. Ils déposent une goutte sur une membrane poreuse, et appliquent une différence de pression entre les deux extrémités de la membrane. La goutte est ainsi aspirée dans les pores de la membrane. Ainsi, l'imbibition n'est pas spontanée mais forcée.

Ils ont mis en évidence une évolution du rayon de la base de la goutte r_g et de l'angle de contact θ qui suit deux régimes bien distincts. Tout d'abord, la goutte est dans un régime dit « bloqué », où la ligne de contact ne se déplace pas, donc r_g est constant, et θ diminue. Puis dans un second temps, lorsque θ atteint l'angle de reculée θ_r du système. A ce moment-là, la goutte atteint un deuxième régime, dit « débloqué », où le rayon de la goutte r_g diminue à θ constant égal à θ_r . Ces deux régimes sont représentés sur la Figure I.17 et traduisent simplement l'existence d'une hystérèse de mouillage de la goutte sur le substrat poreux.

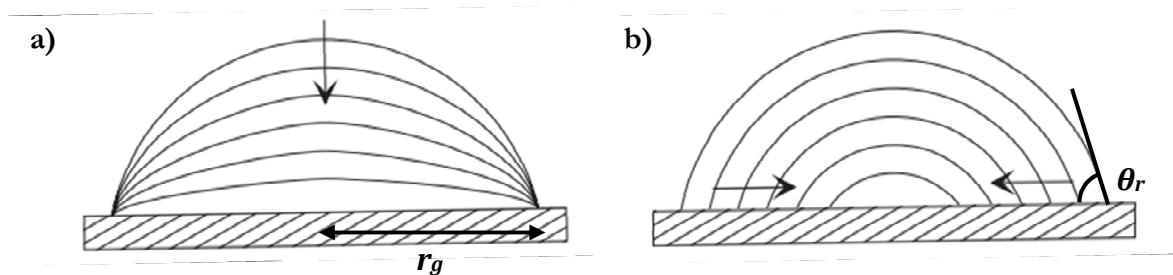


Figure I.17 : Illustration tirée de [58]. a) Le régime bloqué. b) Le régime débloqué

Il a été mis en évidence qu'une goutte absorbée par un substrat poreux suit deux régimes. Tout d'abord son volume diminue à r_g constant et θ décroissant (régime bloqué), puis dans un second temps, r_g décroît et θ reste constant (régime débloqué).

6. Questions ouvertes

En ayant connaissance de l'état de l'art, nous avons lors de nos travaux tenté de répondre aux questions suivantes :

- **Conditions de mouillage**

La surface de la silice est de haute énergie, par conséquent, le paramètre d'étalement S est *a priori* positif quel que soit le polymère déposé sur la silice. De plus, sur un wafer de silicium oxydé, les interactions de VdW sont purement répulsives dans le cas d'un film fin de PDMS, et ont une partie attractive aux petites épaisseurs de film, et une partie répulsive aux grandes épaisseurs pour le PBd et le PS. Par conséquent, si les interactions de VdW dominent les interactions à longue portée, on s'attend à être en conditions de mouillage total avec le PDMS, et en conditions de mouillage pseudo-partiel pour le PBD et le PS. Nous allons vérifier cette hypothèse.

- **Profils d'énergie des interactions à longue portée**

Nous allons également étudier s'il est possible de déterminer les profils d'énergie des interactions à longue portée $E_{film}(h)$ et de pression de Derjaguin $\Pi(h)$, ou au moins discuter de leur allures à l'aide d'observations d'étalement de gouttes et d'observations de l'avancée de films de mouillage, pour plusieurs longueurs de chaînes de PBd, épaisseurs de couche de silice couvrant les wafers de silicium et humidités relatives.

- **Energie liée au confinement des chaînes**

Les chaînes de polymère sont des molécules de grandes dimensions, du même ordre que l'épaisseur attendue des films de mouillage. Par conséquent, il existe une composante liée à la perte d'entropie des chaînes confinées, et à d'autres effets que les forces de VdW dans l'énergie surfacique du film $E_{film}(h)$. Nous verrons s'il est possible de les quantifier en observant des gouttes s'étaler sur la silice, et en observant l'avancée des films de mouillage.

- **Géométrie de la goutte**

Il est décrit dans la littérature que dans le cas du mouillage pseudo-partiel, l'état d'équilibre entre la goutte et son film de mouillage dépend du volume de liquide déposé, mais également de la courbure de la goutte (et donc de la pression de Laplace dans celle-ci). Nous allons vérifier l'impact qu'a la géométrie de la goutte sur l'état d'équilibre.

- **Structure des films de mouillage**

Il a également été rapporté dans la littérature l'existence de structures complexes de films de mouillage, présentant plusieurs épaisseurs. Nous allons observer la structure fine de films de mouillage autour de gouttes de PDMS, PBd ou PS, sur des substrats de silicium recouverts d'épaisseurs de silice variable.

- **Dynamique de la goutte dans le cas du mouillage pseudo-partiel.**

A notre connaissance, la cinétique d'étalement d'une goutte sur un substrat lisse en mouillage pseudo-partiel n'a jamais été décrite. Nous allons tenter de la caractériser.

- **Dynamique du/des films de mouillage**

Il est généralement décrit dans la littérature que les films de mouillage (film précurseur ou film secondaire) avancent sur le substrat avec une cinétique diffusive. Nous allons observer comment se situent les films de mouillage du PBd par rapport à ces observations.

- **Imbibition spontanée**

A notre connaissance, ce qu'impliqueraient les conditions de mouillage pseudo partiel et la formation de films de mouillage sur l'imbibition spontanée de liquide dans un substrat poreux n'a jamais été étudié. Il n'y a pas non plus d'étude, lorsque la dimension des pores est proche de l'épaisseur des films de mouillage, de l'effet du confinement dans les pores sur les films précurseurs et/ou secondaires. Nous allons dans ces travaux tenter d'éclaircir ces deux points.

Chapitre II

Matériel et méthodes

1. Polymères

A. Polybutadiene (PBD)

i. Caractéristiques

Tous les fondus de polybutadiène utilisés dans cette étude proviennent de Polymer Source (Canada). Ils sont constitués d'un mélange de conformations 1,4 cis, 1,4 trans et 1,2 qui sont représentées ci-dessous.

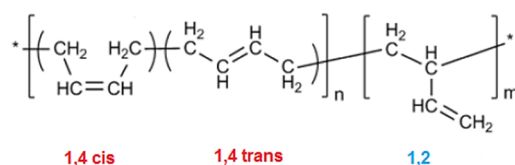


Figure II.1 : Conformations du PBd.

Afin de caractériser précisément les polymères présents dans les échantillons de polybutadiène, nous avons effectué les analyses décrites ci-dessous.

ii. Dimension des chaînes de PBd

a. Distribution en masse

Afin de vérifier les masses annoncées par Polymer Source, et mesurer la polydispersité des chaînes, nous avons effectué des chromatographies par perméation de gel (GPC pour Gel Permeation Chromatography) sur les échantillons. Cette technique, également appelé chromatographie d'exclusion stérique (SEC, pour Size Exclusion Chromatography) permet de séparer des macromolécules en phase liquide, notamment en fonction de leur taille. Deux exemples de chromatogrammes sont reproduits sur la Figure II.2 pour les PBD de masse molaire 1926 g/mol et 5800 g/mol.

Les longueurs moyennes des chaînes mesurées figurent dans le tableau suivant, ainsi que l'indice de polymolécularité IP (voir équation (II.1)) qui traduit la largeur des distributions en masse des chaînes.

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \quad (II.1)$$

On observe que la plupart des échantillons sont dotés d'une population dont la longueur des chaînes est centrée sur une unique valeur moyenne de taille, mais certaines présentent une bidispersité, avec deux populations en taille tel le PBD 5800 (Figure II.2 à droite).

Il y a parfois des écarts importants avec les masses annoncées par le fournisseur. La polydispersité reste cependant réduite, à l'exception des échantillons à 5800 g/mol et 19500 g/mol, dotés de deux tailles de chaînes différentes.

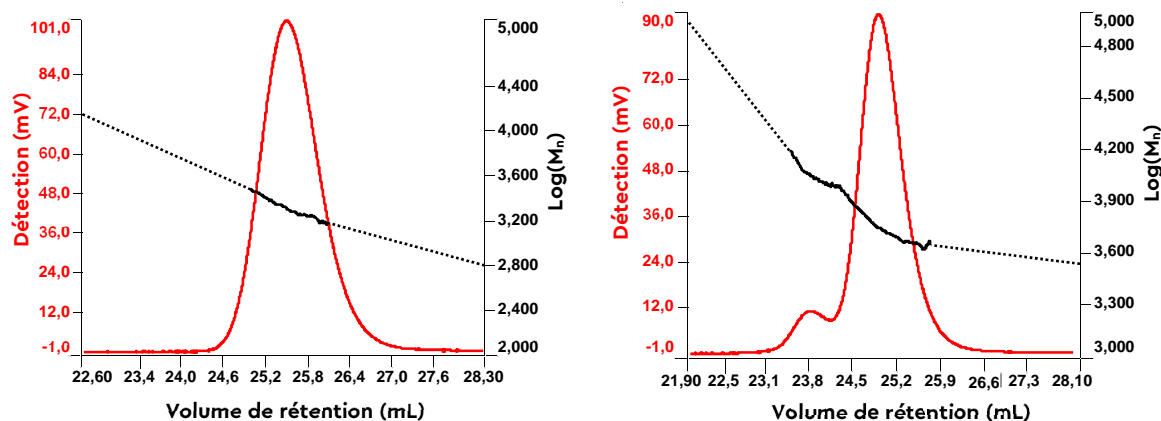


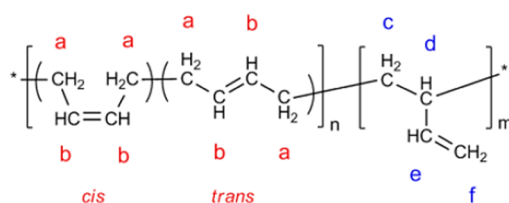
Figure II.2 : Chromatogrammes d'exclusion stérique des polybutadiènes de masse 1926 g/mol (à gauche), et 5800 g/mol (à droite). Le premier présente un unique pic, traduisant une population en taille centrée sur une seule valeur et peu dispersée. Le second présente un épaulement à un volume de rétention plus bas que celui de centre du pic principal, traduisant 2 populations de longueurs de chaîne.

Reference	Caractéristiques données par Polymer Source		Caractérisation GPC			
	Mn annoncé (g/mol)	IP	Mn mesuré (g/mol)	Mw mesuré (g/mol)	IP mesuré	Population(s)
P2694-Bd	900	1.11	897	982	1.09	Unique
P2299-Bd	1900	1.08	1926	2050	1.06	Unique
P2070-Bd	3200	1.05	2730	3225	1.18	Unique
P4597-Bd	4900	1.07	5791	6400	1.11	Unique
P5529-Bd	5000	1.09	5800	6350	1.09	Deux
P6115-Bd	5900	1.06	5390	5750	1.07	Unique
P1962-Bd	8800	1.04	8170	8480	1.04	Unique
P4171-Bd	9000	1.04	9130	9300	1.02	Unique
PBd#8	11700	1.04	13075	13512	1.03	Unique
PBd#7	13700	1.04	19500	22040	1.13	Deux
P4979-Bd	32500	1.03	37120	38200	1.03	Unique
P10053-Bd	1200000	1.18	non mesuré	non mesuré	non mesuré	non mesuré

Tableau II.1 : Masses molaires moyennes en nombre et en masse des PBD employés.

b. Composition conformationnelle

La composition relative des différentes conformations possibles au sein des chaînes PBD a été déterminée par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H). On mesure l'intensité des massifs associés aux protons impliqués dans les doubles liaisons $\text{CH}=\text{CH}$ pour les conformations 1,4 et $\text{CH}_2=\text{CH}$ pour la conformation 1,2 qui apparaissent à des déplacements chimiques δ distincts, indiqués sur la Figure II.3 :



$$\delta_{b\ 1,4\ cis} = 5.38\ ppm \quad \delta_{b\ 1,4\ trans} = 5.45\ ppm \quad \delta_{c\ 1,2} = 5.6\ ppm \quad \delta_{f\ 1,2} = 5\ ppm$$

Figure II.3 : Déplacements chimiques des protons alléniques pour les différentes conformations du PBD.

La Figure II.4 présente un exemple de spectre RMN mesuré sur l'échantillon P4171-Bd de masse molaire $M_n = 9130$ g/mol.

500

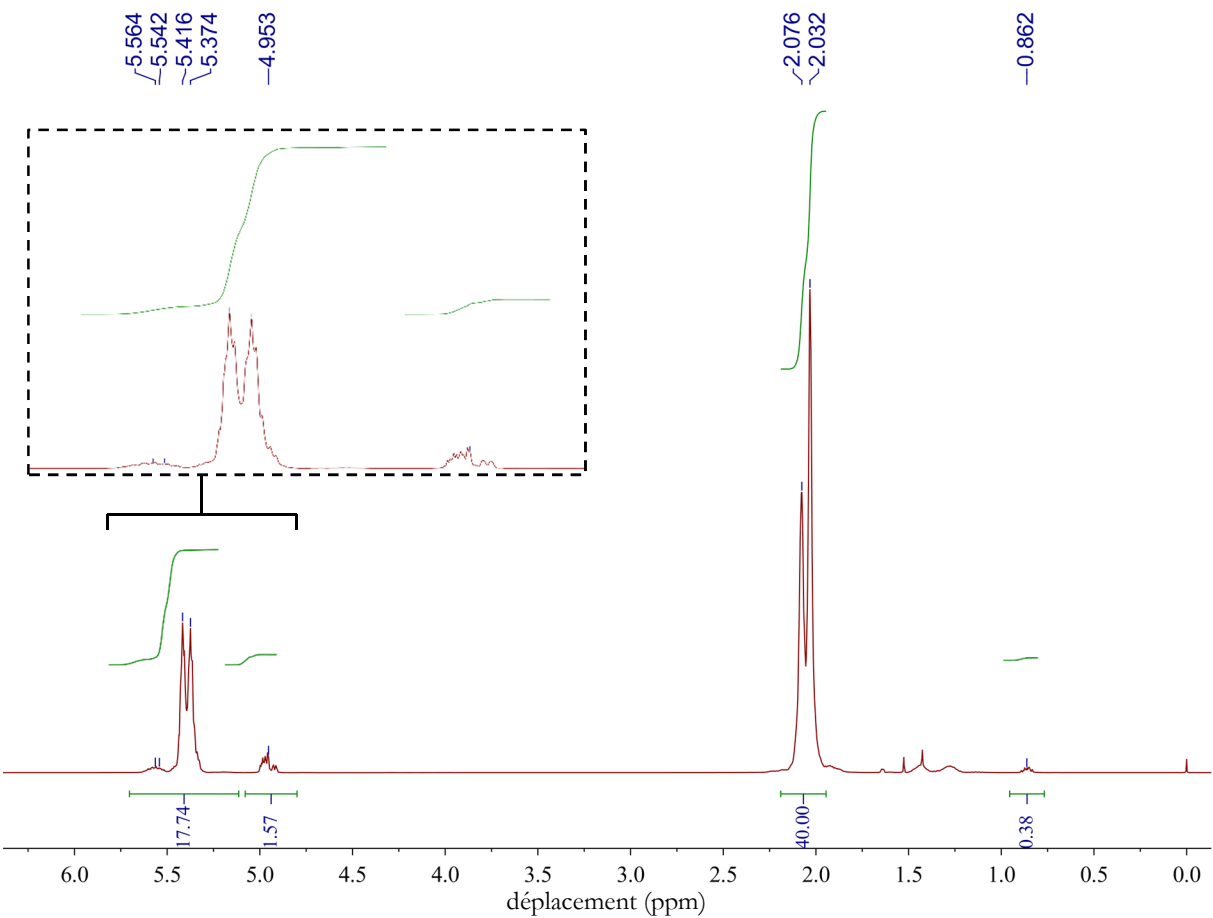


Figure II.4 : Spectre RMN ¹H du P4171-Bd

On obtient ainsi les fractions suivantes pour chaque échantillon :

Reference	Caractérisation GPC			Caractérisation RMN			Dimension chaînes	
	Mn mesuré (g/mol)	Mw mesuré (g/mol)	IP	% 1,2	% 1,4 cis	% 1,4 trans	<R _g ² > ^{1/2} (nm)	Rg (nm)
P2694-Bd	897	982	1.06	27	56	17	2.8	1.15
P2299-Bd	1 926	2050	1.18	12	48	40	4.2	1.7
P2070-Bd	2 730	3225	1.11	10	49	41	5	2
P4597-Bd	5 791	6400	1.09	9	46.5	44.5	7.4	3
P6115-Bd	5 390	5750	1.07	10	48.5	41.5	7.1	2.9
P5529-Bd	5 800	6350	1.09	12.5	45.5	42	7.4	3
P1962-Bd	8 170	8480	1.04	8.5	47	44.5	8.8	3.6
P4171-Bd	9 130	9300	1.02	9	45	46	9.3	3.8
PBd#8	13 075	13512	1.03	12	47	41	11	4.5
PBd#7	19 500	22040	1.13	8.5	46.5	45	13.6	5.5
P4979-Bd	37 120	38200	1.03	8.5	46.5	45	18.8	7.6
P10053_Bd	1 200 000	1 416 000	1.18	6	59	35	107	43.8

Tableau II.2 : Caractéristiques des chaînes de PBd.

Sauf pour la masse molaire la plus faible, la concentration en conformation 1,2 est égale à 9% ± 3% et les fractions de 1,4 cis et 1,4 trans sont très proches, autour de 45% en moyenne.

c. Rayon de giration

Nous avons également rapporté dans le Tableau II.2 la distance bout à bout des chaînes R_0 , calculée d'après [43], avec la formule suivante, en prenant $C_{\infty}^{1,4\text{ cis}} = C_{\infty}^{1,4\text{ trans}} = 5.4$, $C_{\infty}^{1,2} = 7$ (d'après [59]) et $l_{\text{liaison}} = l_{\text{C-C}} = 1.54 \text{ \AA}$ [60]:

II. Matériel et méthodes

$$\langle R_0^2 \rangle = C_\infty n_{\text{liaisons}} l_{\text{liaison}} \quad (II.2)$$

Nous avons aussi calculé le rayon de giration R_g des différents échantillons, toujours d'après [43] :

$$R_g = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{6} \quad (II.3)$$

iii. Transition vitreuse

La viscosité des fondus PBD est influencée par la composition conformationnelle et la masse molaire des chaînes. Nous avons donc mesuré la température de transition vitreuse (T_g , pour « glass transition temperature ») des chaînes par DSC (pour Dual Scanning Calorimetry). Cette température est en effet sensible à la stéréochimie du polymère. Le Tableau II.3 indique la T_g de chaînes PBD de grandes masses de composition constituée d'une seule conformation 1,4 cis ou 1,4 trans ou 1,2 tirés de la littérature [61]. On observe que les conformations 1,4 cis et trans ont des T_g très proches. En revanche, la conformation 1,2, avec sa double liaison pendante, a une T_g bien supérieure, de 100° plus élevée

Composition PBD	T_g (°C) [61]
100% 1,4 trans	-102
100% 1,4 cis	-100
100% 1,2	-7

Tableau II.3 : T_g des PBD composés de chaînes d'une seule conformation

La température de transition vitreuse varie également avec la masse molaire des chaînes.

Nous avons appliqué la procédure utilisée par Colby et al. [62] : nous avons mesuré la température de transition vitreuse pour trois rampes thermiques 20°C/min, 10°C/min et 5°C/min et extrapolé la valeur de T_g à $dT/dt = 0$.

Les valeurs de T_g ainsi mesurées sur nos fondus PBD sont représentées en Figure II.5 (rouge) et sont comparées à celles reportées par Colby et al. sur des chaînes PBD contenant 8% à 10% de conformations 1,2 et de l'ordre de 55% de conformation 1,4 trans (vert).

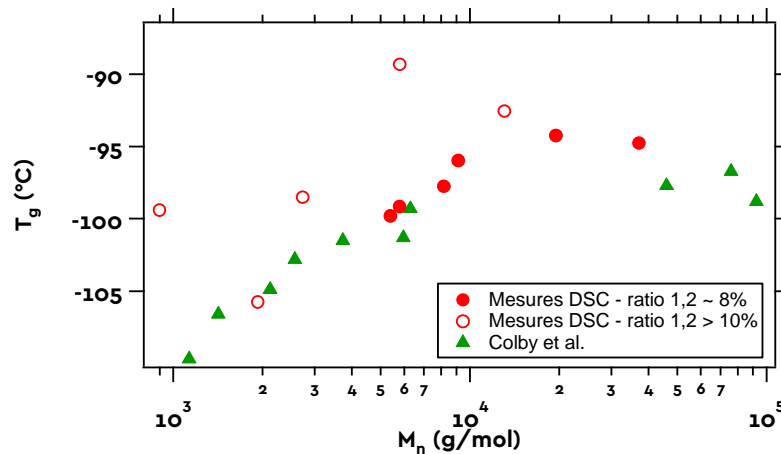


Figure II.5: Mesure des températures de transition vitreuse des échantillons de PBD par DSC en fonction de la masse des chaînes de PBD, mesuré par GPC.

Pour nos chaînes de composition d'environ 8% en conformation 1,2 (symboles pleins), les valeurs de T_g mesurées sont proches de celles reportées par Colby et al. Les chaînes ayant une composition plus importantes en 1,2 ont globalement une T_g plus élevée (symboles creux). L'effet le plus fort

est visible pour l'échantillon de plus faible masse molaire qui contient 27% de conformation 1,2. Un indice de polydispersité des chaînes plus important renforce également cet effet de composition en conformation 1,2 sur la T_g pour les fondus de masses molaires 2730 g/mol et 5800 g/mol, qui présentent un ratio en conformation 1,2 supérieur à 10%.

iv. Viscosité

Nous mesurons les viscosités des différents échantillons et ce à plusieurs températures à l'aide d'un rhéomètre et d'une géométrie cône-plan, à plusieurs températures. Ces mesures sont faites en écoulement à des taux de cisaillement de l'ordre de 0.1 s^{-1} choisi dans le régime linéaire. Les résultats figurent dans Tableau II.4 :

M_n annoncé (g/mol)	M_n mesuré (g/mol)	$\eta_{0^\circ\text{C}}$ (Pa.s)	$\eta_{10^\circ\text{C}}$ (Pa.s)	$\eta_{20^\circ\text{C}}$ (Pa.s)	$\eta_{30^\circ\text{C}}$ (Pa.s)	$\eta_{45^\circ\text{C}}$ (Pa.s)	$\eta_{60^\circ\text{C}}$ (Pa.s)	$\eta_{75^\circ\text{C}}$ (Pa.s)
900	897	0.25	0.15	0.088	0.058			
1900	1926	0.54	0.31	0.19	0.15	0.093	0.072	0.06
3200	2730			0.5	0.4			
4700	5791			2.6	1.6			
5000	5800			7.7	4.5			
5900	5390	3.8	2.2	1.0	0.72	0.6	0.35	0.22
8800	8170			5.9	3.9			
9000	9130			11.8	7.2	3.8	2.2	1.4
11700	13075			47	29			
13700	19500			215	130			
32500	37120			800	500			

Tableau II.4 : Rhéologies des PBD à plusieurs températures.

La Figure II.6 présente la variation de la viscosité en fonction de la température pour quatre masses molaires. On en déduit (voir Tableau II 5) pour chaque échantillon les valeurs des coefficients WLF (associés au principe d'équivalence temps-température, voir équation (II.4)) déterminées en prenant comme température référence $T_{ref} = 30^\circ\text{C}$.

$$\log(\eta) = \log(\eta(T_{ref})) - \frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})}, \quad T_{ref} = 30^\circ\text{C} \quad (\text{II.4})$$

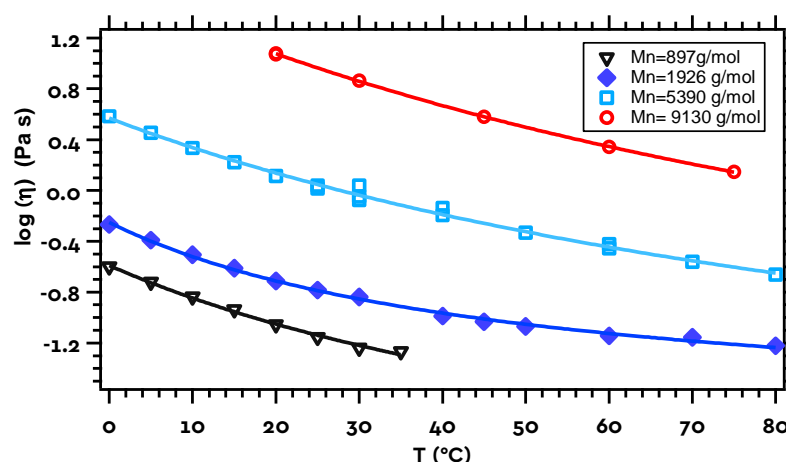


Figure II.6 : Effet de la température sur la viscosité sur 4 masses molaires de PBD.

La Figure II.7 compare les données mesurées à 30°C et 75°C à celles reportées par Colby et al. aux mêmes températures.

Nom échantillon	M_n (g/mol)	T_g (DSC) (°C)	C_1	C_2	$\log(\eta(T_{ref}))$
P2694-Bd	897	-99.4	1.71	111.7	-1.22
P2299-Bd	1926	-105.8	0.985	79	-0.854
P6115-Bd	5390	-99.8	2.5	153.7	-0.037
P4171-Bd	9130	-96	3.27	160.85	0.86

Tableau II 5 : Coefficients WLF de 4 masses molaires de PBd.

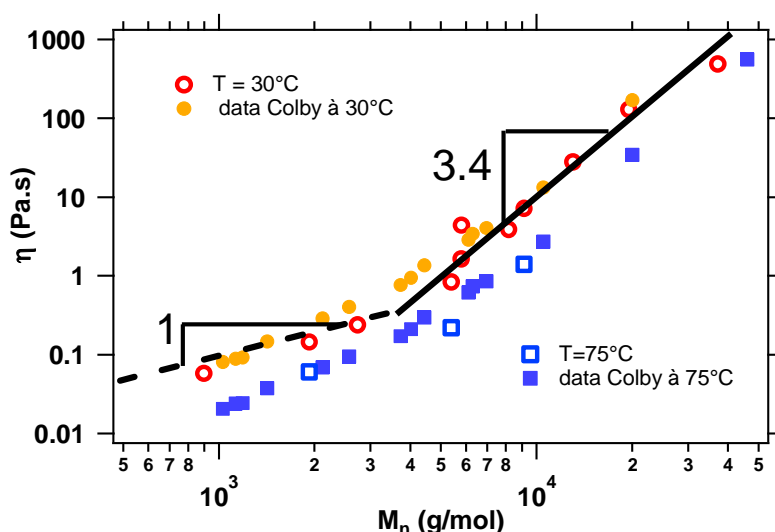


Figure II.7 : Viscosité de fondus de PBd en fonction de la masse molaire M_n à 30°C et 75°C. Comparaison de nos mesures avec celles de Colby et al. [62].

Les valeurs de viscosité sont en accord avec celles mesurées par Colby et al. à 30°C et 75°C [62]. Aux deux températures, la variation de la viscosité à température constante en fonction de la masse molaire des chaînes est telle que pour $M_n > 3000$ g/mol, η varie en $M_n^{3.4}$, et pour $M_n < 3000$ g/mol η varie en M_n .

v. Tension de surface

Enfin, nous utilisons sur nos fondus de PBD un dispositif développé au laboratoire SIMM [63] qui exploite les fluctuations de la surface libre d'un liquide pour en mesurer simultanément la viscosité et la tension de surface. Ces fluctuations sont mesurées à l'aide d'un faisceau laser réfléchi sur la surface du liquide vers une photodiode. Le spectre en fréquence des fluctuations est alors analysé et à l'aide d'un modèle physique, nous ajustons une courbe modèle aux données expérimentales afin d'obtenir la tension de surface et la viscosité du liquide. Nous laissons ces deux paramètres libres lors de l'ajustement afin de confirmer les mesures de viscosité. Ce dispositif présente comme avantage face à, par exemple, une expérience de goutte pendante, de ne nécessiter que très peu de liquide (environ 100 μ L). Cependant, l'intensité lumineuse émise par le laser peut altérer le polymère ainsi que le chauffer localement, ce qui fausserait le résultat. Il convient donc de prendre rapidement les mesures en limitant le temps d'exposition de l'échantillon au faisceau laser. Ce faisant, nous obtenons les mesures suivantes de la tension de surface et de la viscosité.

M_n (g/mol)	Viscosité (Pa.s)	Tension de surface (mN/m)
897	0.081	23
1926	0.29	33
2730	0.62	25

Tableau II.6 : Rhéologie et tensiométrie du PBD par SFSR

La tension de surface des chaînes de PBd est égale à 28 ± 5 mN/m. Elle varie peu avec la masse molaire, ce qui est attendu. La dispersion observée provient probablement du fait que la tension de surface est *a priori* sensible à la stéréochimie des chaînes, et la proportion de butadiène d'addition 1,2 est plus importante sur les chaînes les plus courtes, comme développé au paragraphe II.1.A.ii.

Les viscosités obtenues sont en accord avec celles mesurées par le rhéomètre classique en géométrie cône-plan (voir Tableau II.4). La valeur obtenue pour le PBd de masse molaire de 2730 g/mol est légèrement élevée, sans doute à cause de l'effet du faisceau laser sur le polymère. Elle reste tout de même du même ordre de grandeur. L'incertitude sur la mesure de la viscosité n'affecte que peu (± 1 mN/m) la détermination de la tension de surface.

vi. Paramètre d'étalement du PBd sur la silice

Nous avons également mesuré le paramètre d'étalement S du polybutadiène sur la silice dans l'air par la mesure de Johnson Kendall Roberts (JKR) [64].

L'énergie associée à l'étalement d'une couche moléculaire d'un liquide sur un substrat dans l'air est donnée par le paramètre d'étalement S , qui compare l'énergie par unité de surface du substrat nu à celle du substrat recouvert par une couche de liquide. Nous rappelons ici l'équation (I.3) :

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma) \quad (I.3)$$

Si la tension de surface du liquide γ peut facilement être mesurée, il n'en est rien de la tension de surface du substrat avec l'air γ_{sv} et de la tension interfaciale du substrat avec le liquide γ_{sl} . Afin d'obtenir une estimation du paramètre d'étalement, nous avons donc procédé indirectement. Pour cela, nous avons mis à profit la propriété suivante : la tension interfaciale du polymère liquide et celle du même polymère réticulé ou enchevêtré peuvent être considérée comme égales. Ainsi, nous avons pris un polybutadiène de masse molaire M_n très supérieure à la masse entre enchevêtrement M_e de telle sorte que les temps de reptation des chaînes soient très grands devant le temps typique de l'expérience que nous décrivons maintenant. L'idée est de mesurer l'énergie d'adhésion de ce polymère caoutchoutique avec une surface de silice. En effet, l'énergie d'adhésion W_0 entre deux solides élastiques s'exprime comme la différence entre l'énergie de chacune des surfaces nues et l'énergie des deux surfaces en contact. Ainsi, W_0 s'écrit en fonction des énergies interfaciales :

$$W_0 = \gamma_{sv} + \gamma - \gamma_{sl} \quad (II.5)$$

La mesure de l'énergie d'adhésion du polymère sur un substrat de silice peut donc permettre d'estimer le paramètre d'étalement connaissant la tension de surface du liquide γ via :

$$S = W_0 - 2\gamma \quad (II.6)$$

Nous avons utilisé un dispositif expérimental reposant sur le principe de la mesure de JKR. Une lentille de silice de rayon de courbure R_c est mise en contact avec la surface plane de polymère avec un enfoncement relatif δ correspondant à une force normale F que l'on mesure. Le contact est imagé à travers le substrat polymère et l'aire du contact ainsi que son rayon noté a_c sont ainsi mesurés. Les deux surfaces sont approchées par incréments de 1 μm toutes les 30 secondes. On relève pour chaque incrément d'enfoncement les valeurs de la force F et du rayon de contact a_c . La théorie de JKR des contacts adhésifs propose la relation suivante entre F et a :

II. Matériel et méthodes

$$\frac{r_c^{3/2}}{R_c} = K^{-1} \frac{F}{a_c^{3/2}} + \sqrt{6\pi W_0/K} \quad (\text{II.7})$$

Où K peut s'écrire en fonction du module d'Young du substrat polymère E , en tenant compte du fait que le module du substrat est très faible devant celui de la silice : $K = 16/9.E$.

Pour conduire ce test, nous avons choisi un polybutadiène de masse molaire 10^6 g/mol. Le module du PBD est pris dans la littérature et égal à 1.15 MPa [43]. Le temps de reptation pour cette masse est estimé à 220 secondes. Dans nos conditions expérimentales, la durée totale de l'expérience est de l'ordre de 150 secondes, On considérera donc que le polymère se comporte comme un solide élastique. La lentille de silice utilisée provient de Melles Griot et a un rayon de courbure R_c égal à 9.392 mm. La lentille est passée au piranha avant le test JKR de manière à reproduire le traitement de surface utilisé sur les wafers de silicium oxydés.

Les résultats de trois tests différents effectués avec des substrats renouvelés sont représentés sur la Figure II.8, où on a tracé la quantité $a_c^{3/2}/R_c$ en fonction de $F/ra_c^{3/2}$. Sous cette forme, les données peuvent être ajustées au modèle par une droite (voir équation (II.7)) avec comme paramètres le module K , converti ensuite en module E , et l'énergie d'adhésion. On obtient un module expérimental $E = 1.7 \pm 0.1$ MPa, en accord avec la littérature, ce qui permet de valider notre hypothèse que le substrat polymère se comporte comme un substrat élastique. D'autre part, on mesure une énergie d'adhésion W_0 de 49, 107 et 200 mJ/m² selon le test. La dispersion des résultats tient au fait que la mesure est très sensible à l'état de pollution des surfaces. On retiendra donc comme ordre de grandeur : $W_0 = 120 \pm 80$ mJ.m⁻², ce qui nous fournit l'estimation du paramètre d'étalement $S = 60$ mN/m.

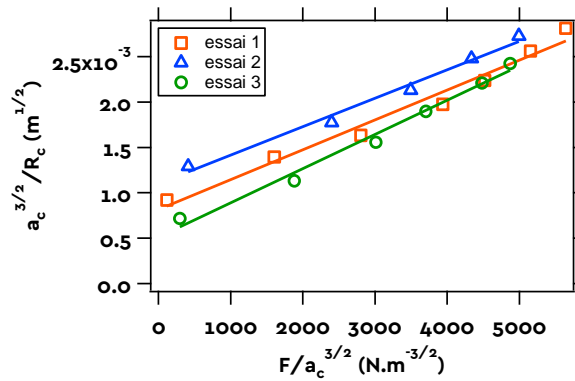


Figure II.8 : Mesure du paramètre d'étalement du PBd sur la silice par test JKR : évolutions de la quantité $a_c^{3/2}/R_c$ avec la quantité $F/a_c^{3/2}$ pour trois essais dans les mêmes conditions. Les droites sont les ajustements nous donnant l'énergie d'adhésion $W_0 = 120 \pm 80$ mJ.m⁻².

B. Polydiméthylsiloxane (PDMS)

i. Dimensions des chaînes

Les deux fondus de PDMS étudiés dans ces travaux proviennent également de Polymer Source. Nous comparons les masses molaires annoncées par celles que nous mesurons en GPC (voir Tableau II.7).

Reference	Valeurs fournisseur			Mesure GPC			Dimension des chaînes	
	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	IP	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	IP	$\langle R_0^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	R_g (nm)
P576-DMS	29100	32883	1.13	39300	55700	1.42	13.2	5.4
P4463-DMS	60000	66000	1.10	80600	90700	1.13	18.9	7.7

Tableau II.7 : Masses molaires des chaînes de PDMS utilisées dans cette étude.

L'indice de polymolécularité du P576-DMS est relativement élevé (avec un déplacement vers les fortes masses molaires), ce qui sera peut-être problématique pour nos expériences de mouillage. En effet, une polydispersité des longueurs de chaîne trop élevée conduit à des séparations lors de l'étalement de liquides, les chaînes les plus courtes se déplaçant plus vite que les autres [65],[66].

On calcule la distance bout à bout $\langle R_0^2 \rangle^{1/2}$ et le rayon de giration R_g d'après les équations (II.2) et (II.3), avec pour le PDMS $C_\infty = 6.8$ [43]. On reporte les résultats dans le tableau Tableau II.7.

ii. Viscosité

La viscosité des deux fondus de PDMS a été mesurée avec une géométrie cône-plan et un taux de cisaillement de l'ordre de 0.1 s^{-1} . Les résultats sont reportés dans le Tableau II.8.

M_n (g/mol)	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ (Pa.s)
39300	5.5
80600	25.5

Tableau II.8 : Rhéologie du PDMS

C. Polystyrène (PS)

i. Dimension des chaînes

Le fondu de PS utilisé dans cette étude provient quant à lui de Sigma-Aldrich. Les caractérisations fournies par le fournisseur sont rassemblées dans le Tableau II.9 ci-dessous. De la même manière que pour les autres chaînes, nous vérifions ces valeurs annoncées par GPC. Elles sont tout à fait concordantes.

Reference	Valeurs fournisseur			Mesure GPC			Dimension des chaînes	
	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	IP	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	IP	$\langle R_0^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	R_g (nm)
81402	1020	1110	1.10	920	1040	1.13	2,14	0,87

Tableau II.9 : Masses de PS mesurées par GPC.

Nous calculons la distance bout à bout $\langle R_0^2 \rangle^{1/2}$ et le rayon de giration R_g d'après les équations (II.2) et (II.3), avec pour le PS $C_\infty = 9.5$ [43].

ii. Transition vitreuse

Nous avons appliqué la température de transition vitreuse pour trois rampes thermiques $20^\circ\text{C}/\text{min}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et extrapolé la valeur de T_g à $dT/dt = 0$.

Nous trouvons une T_g égale à 10.5°C pour cet échantillon.

iii. Viscosité

Nous avons également mesuré la viscosité de cet échantillon de PS au rhéomètre, en utilisant une géométrie cône-plan, à des températures plus élevées que l'ambiante ($T > T_g + 60^\circ$). On reporte les mesures sur la Figure II.9.

On obtient une variation en température de la viscosité donnée par la loi WLF en équation (II.8).

$$\log(\eta) = 8.97 - \frac{13.9(T - T_{ref})}{42.1 + (T - T_{ref})}, \quad T_{ref} = 10.5^\circ\text{C} \quad (II.8)$$

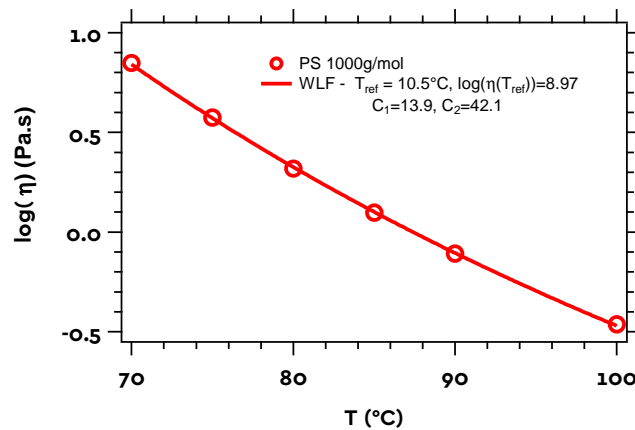


Figure II.9 : Effet de la température sur la viscosité du PS de masse molaire de 1000 g/mol.

2. Plaquettes de silicium

A. Caractéristiques

Tous les wafers de silicium utilisés dans cette étude proviennent de la société Sil'Tronix. Ce sont des fragments (quarts) de wafers de diamètre de 2", dopés au P-Bore, d'orientation (100), d'épaisseur $275 \pm 25 \mu\text{m}$. Ils sont recouverts d'une couche de silicium oxydé naturellement : SiO_2 (silice), qui fait naturellement quelques nm d'épaisseur. Certains ont subi un traitement par le fournisseur afin d'augmenter l'épaisseur de la couche de silice jusqu'à 250 nm. Nous allons dans la suite caractériser cette couche de silice.

Notons par ailleurs que la surface de ces wafers est en fait un plan atomique de silicium recouvert de quelques nanomètres de silice. Elle présente ainsi une surface lisse à l'échelle atomique.

B. Nettoyage

Ces wafers de silicium ont une surface de haute énergie. Leur tension de surface est élevée : la tension de surface critique d'un wafer de silicium nettoyé est d'environ 150 mN/m. Selon ce critère empirique, dit de Zisman, les liquides de tension de surface plus faible ont un paramètre d'étalement S positif. Toute sorte de contaminants s'adsorbent donc très facilement sur ces surfaces qui rapidement se recouvrent par ces pollutions. Il est donc nécessaire de prendre des précautions particulières pour nettoyer et stocker ces plaquettes.

Pour ce faire, le protocole utilisé est le suivant : on passe tout d'abord les wafers dans une solution de piranha (70% d'acide sulfurique pur, 30 % d'eau oxygénée à 30 vol) à chaud (environ 150°C), ce qui permet d'éliminer les polluants organiques, puis après leur rinçage (3 bains d'eau milliQ), nous plaçons le dernier bain dans une cuve à ultrason afin de décrocher d'éventuelles poussières minérales adsorbées sur les plaquettes. Elles sont ensuite séchées sous azote puis stockées sous vide, puis avant chaque expérience nous « régénérons » leur surface sous une puissante lampe UV (3 W) créant de l'ozone, donc des radicaux qui vont nettoyer d'éventuelles traces organiques sur le wafer. Ainsi, on considèrera qu'un wafer stocké 3 semaines sous vide après son passage au piranha passé sous UV/ O_3 aura le même état de surface qu'un wafer tout juste sorti du piranha.

Après chaque expérience de mouillage au PBD, les plaquettes de silicium sont rincées grossièrement au tétrahydrofurane (THF) avant d'être repassées au piranha puis stockées en suivant le protocole précédent.

Les wafers ayant été mis en contact avec d'autres polymères que le PBd ne sont pas réutilisés afin d'éviter tout risque de contamination, le PDMS étant notamment connu pour être difficile à nettoyer.

C. Épaisseur de silice

Les wafers de silicium sont stockés sous vide. Cependant celui-ci n'est pas parfait, et de l'oxygène subsiste dans la cloche (nous ne la balayons pas d'azote avant de faire le vide). De plus, lorsqu'elles sont utilisées dans une expérience, les plaquettes sont en contact avec l'air ambiant. Par conséquent, lors des manipulations et dans une moindre mesure lors du stockage, le silicium va continuellement s'oxyder et l'épaisseur de la couche de silice à la surface va croître peu à peu.

Nous mesurons par ellipsométrie cette épaisseur, en fonction de la date d'ouverture du sachet de wafers neufs, qui était rempli d'azote protégeant les plaquettes de silicium de l'oxydation naturelle par l'oxygène de l'air. La technique de mesure d'épaisseur de fines couches par ellipsométrie est décrite par la suite, dans la partie II.1.B.

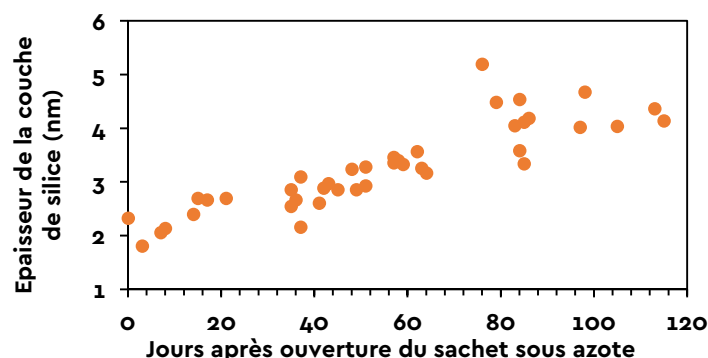


Figure II.10 : Oxydation des wafers de silicium : épaisseur de la couche de silice en fonction de la durée après ouverture du sachet de wafers neufs. Avant ouverture au laboratoire, ce dernier est rempli d'azote par le fournisseur, bloquant l'oxydation du silicium jusqu'à ouverture du sachet neuf.

L'épaisseur de silice à la surface d'un wafer neuf est d'environ 2 nm, et dans les conditions de notre étude, l'épaisseur de silice augmente de 0.5 nm environ tous les mois.

D. Prise en eau

La silice ayant une surface de haute énergie, sa surface tend à être recouverte par toutes sortes de liquides, notamment l'eau contenue dans l'air qui se lie aux groupes silanols Si-OH et aux ponts siloxanes Si-O-Si. Pour quantifier cette adsorption, nous observons un wafer classique nettoyé, sans déposer de liquide dessus, pendant quelques heures, dans diverses conditions : dans une atmosphère ambiante mais confinée (aucune circulation d'air), à l'air libre (légère circulation d'air), et en faisant circuler un flux d'air humide ou non à la surface du wafer. Dans ce dernier cas, le taux d'humidité relative RH est contrôlé. Nous faisons également l'expérience avec un wafer ayant une couche de silice de 250 nm d'épaisseur, sous un flux d'air humide. L'augmentation de l'épaisseur de la couche de silice par rapport à la couche de silice initiale est reportée en fonction du temps dans ces différents cas sur la Figure II.11.

Dans tous les cas, la surface adsorbe en quelques heures une quantité mesurable d'eau, formant une couche de quelques Å au-dessus de la silice. Cette couche sera d'autant plus épaisse que nous faisons circuler de l'air humide à la surface de la silice (RH = 90%). Si de l'air moins humide circule (RH = 11%), la silice sera en contact avec moins d'eau et en adsorbera moins. De la même façon,

II. Matériel et méthodes

si on réduit la circulation d'air, la quantité d'eau adsorbée est moins importante. Enfin, une augmentation de l'épaisseur de la couche de silice ne semble pas avoir d'effet significatif sur la capacité de prise en eau du wafer de silicium car les couches de silice ayant une épaisseur de 2 nm environ et celle ayant une épaisseur de 250 nm présentent des cinétiques d'adsorption d'eau proches. On en déduit que les propriétés de l'interface silice/air sont indépendantes de l'épaisseur de la couche de silice vis-à-vis de l'adsorption d'eau, et que seule compte la densité de surface des sites permettant l'adsorption d'eau, à savoir les groupements silanols de surface (Si-OH).

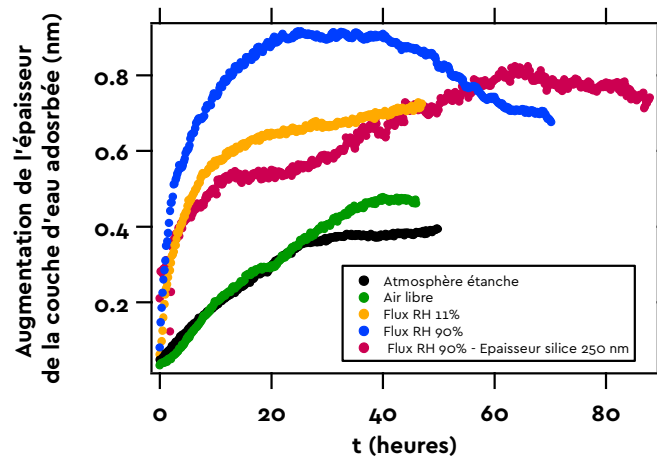


Figure II.11 : Adsorption d'eau sur les wafers – Augmentation de l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée à la surface de la silice au fil du temps, en fonction des conditions de circulation d'air au niveau de la surface du wafer de silicium oxydé (épaisseur de la couche de silice : environ 2 nm, sauf pour les cercles fuchsia, où l'épaisseur de silice est égale à 250 nm).

Nous remarquons que la saturation par l'eau est observée au bout de quelques dizaines d'heures, soit des temps bien plus court que l'augmentation de la couche de silice. Nos mesures ne sont donc pas faussées par cet effet.

Dans la littérature [67], la densité de surface en silanols a été mesurée à 1 site par nm² sur des plaquettes de silicium.

3. Substrat poreux

A. Caractéristiques

La silice poreuse principalement employée dans ce travail est de la silice commercialisée par Solvay, de référence Z1165MP. Il s'agit de silice de précipitation, préparée à base de silicate de sodium en milieu acide, suivant la réaction (II.9) :



Cette silice est composée de particules de diamètres compris entre 5 et 40 nm qui sont agrégées et consolidées pour former des agrégats rugueux non friables d'une taille variant de 30 à 500 nm. Ces agrégats forment eux-mêmes des agglomérats millimétriques pouvant quant à eux êtres cassés. Cette morphologie procure à cette silice une forte porosité. Le procédé de fabrication est schématisé sur la Figure II.12.

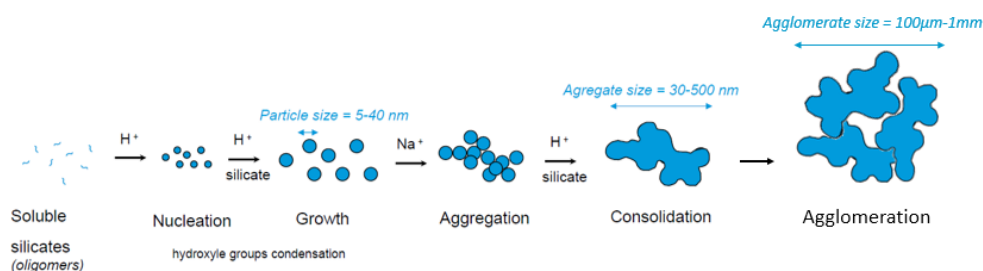


Figure II.12 : Procédé de fabrication de la silice Z1165 par précipitation.

De la même façon que la couche de silice des wafers de silicium, cette silice possède une surface de haute énergie, mais elle possède en plus une surface spécifique très importante ($10^2 \text{ m}^2/\text{g}$). Elle est par conséquent susceptible d'adsorber également toute sorte de contaminants, mais il faudra une quantité bien plus importante de polluants pour recouvrir la surface de silice non polluée de manière significative, c'est pourquoi nous ne prenons pas de précaution particulière de nettoyage et de stockage, si ce n'est d'éviter toute manipulation de solvant volatil dans la même pièce. Cependant, il convient de vérifier que la silice que nous recevons n'est pas massivement contaminée.

B. Analyse élémentaire

Une analyse des solvants éventuellement contenus dans un échantillon de silice Z1165MP a été effectuée par chromatographie (méthode Headspace-GC-MS). L'échantillon de silice testé a été stocké dans des conditions normales (récipient fermé dans une salle n'étant pas particulièrement exposée à des solvants volatils).

L'expérience consiste à récupérer la vapeur émise au-dessus de l'échantillon (1 g) chauffé à 70°C pendant 30 minutes dans un flacon de 10mL bouché hermétiquement. Un volume de 1 mL de cette vapeur est analysé par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) dans les conditions analytiques suivantes :

- CG HP6890, SM HP5973N, HS Agilent G1888
- Colonne DB624, 30 m x 0,32 mm x $1,8 \mu\text{m}$
- Gaz vecteur He, 2,5 mL/min
- Injecteur 240°C , interface 240°C
- Four 40°C , 7 min – $20^\circ\text{C}/\text{min}$ – 240°C , 10 min
- Injection 1 mL, avec division 1/0.1

La méthode permet de détecter tous les solvants volatils contenus dans les pores de la silice, avec un seuil de détection variant de 10 ng à 400 ng : on détecte à coup sûr tout ce qui est à plus de 0.4 ppm. Cependant nous n'avons pas d'information quantitative sur ce qu'on a détecté. Nous reportons les solvants détectés ainsi que leur température d'ébullition dans le Tableau II.10 en fonction du temps de rétention t_r .

t_r (min)	Composé identifié	T° d'ébullition (°C) (Source : FDS)	t_r (min)	Composé identifié	T° d'ébullition (°C) (Source : FDS)
1,28	Méthanol	65	4,76	Cyclohexane	81
1,49	2-méthyl butane	28	5,14	Composé non identifié	--
1,67	Pentane	36	6,19	Heptane	98
2,41	2-méthyl pentane	60	7,49	Méthyl cyclohexane	101
2,66	3-méthyl pentane	63	12,33	Décane	174
2,96	Hexane	69	14,15	Dodécane	216
3,71	Méthyl cyclopentane	71	15,63	Tétradécane	253

Tableau II.10 : Chromatographie de la silice Z1165MP

Ces résultats confirment le fait que la silice poreuse est très absorbante : elle a absorbé toutes sortes de composés organiques. Il est cependant impossible avec cette expérience de savoir s'il s'agit de traces négligeables ou de fortes quantités de contaminants.

C. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Afin de quantifier la présence des contaminants dans la silice, on effectue une mesure de l'évolution de la masse de l'échantillon au cours d'une rampe de chauffage (ATG). On applique une rampe en température entre 20 et 1200 °C à 20 °C/minutes à un échantillon de 10 mg de poudre.

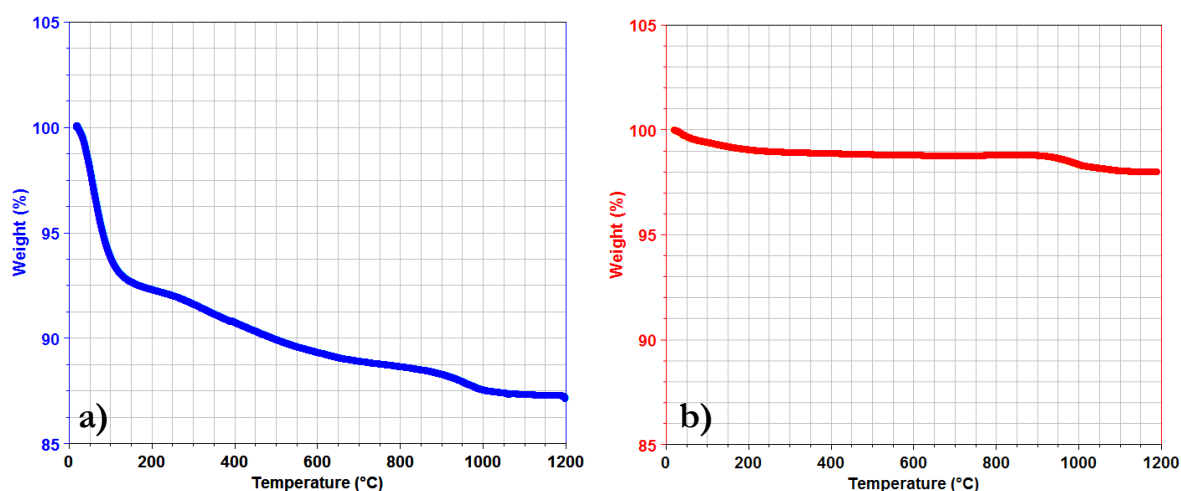


Figure II.13 : Analyse Thermogravimétrique de la silice Z1165MP : variations relatives de la masse en fonction de la température au cours d'une rampe de chauffe à 20°C/min a) Poudre de silice brute équilibrée à humidité ambiante : il y a 7 % en masse d'eau dans la silice. b) Silice frittée, il y a moins de 1 % d'eau car il n'y a plus de pores

Sur la Figure II.13, on représente la variation relative de la masse de l'échantillon en fonction de la température. On peut déterminer à chaque chute de masse la nature du composé s'étant échappé dans l'atmosphère en identifiant la température de la perte de masse à la température d'évaporation du composé volatil.

Ainsi, la première perte en masse observée entre 50 °C et 100 °C correspond à la vaporisation de l'eau condensée dans les pores de la silice (environ 7 % en masse). Nous reviendrons sur les caractéristiques de prise et de perte en eau de la silice dans la suite. Nous observons de nouveau cette perte en masse (avec la même allure) si nous recommençons l'expérience sur le même échantillon après l'avoir mis en équilibre quelques heures à l'air ambiant. La perte de masse ne peut donc pas correspondre à l'évaporation de tous les petits alcools présent dans le poreux (voir Tableau II.10), seule l'eau, présente en grande quantité dans l'air ambiant, peut s'équilibrer aussi vite dans les pores.

Les deux autres pertes de masse à 300 °C et à 897 °C correspondent quant à elles aux pontages de Si-O, et sont classiques dans les signatures ATG de la silice.

Il n'y a donc pas de contaminant en quantité suffisamment importante pour être détecté par ATG dans les pores des micropertes (seuil de détection en ATG ~ 10-100 ppm : 0.1 µg pour un échantillon de 10 mg). Cela signifie que malgré la présence d'une grande variété de polluants organiques dans les pores de la silice, ceux-ci ne sont pas en quantité significative et ne recouvrent pas une grande proportion de la très importante surface spécifique de silice dans la Z1165MP.

Afin de vérifier que l'eau est située dans les pores, on fait une analyse thermogravimétrique (ATG) sur de la silice qui a été frittée 10 minutes à 1000 °C dans l'air. On suppose que ce traitement a

permis de supprimer les pores. La silice ainsi traitée est soumise à une rampe de température de 20 à 200 °C et la variation relative de masse est représentée sur la Figure II.13-b. La perte de masse correspondant à l'eau contenue dans la silice est inférieure à 1 % alors qu'elle était de 7% dans la silice poreuse. La suppression de la plupart des pores a bien conduit à la perte des capacités d'adsorption de la poudre.

Nous retiendrons que la présence de contaminants adsorbés à la surface n'est pas problématique, car la proportion de surface de silice polluée est négligeable comparée à la surface propre. La quantité d'eau est quant à elle significative (7 % en masse à humidité ambiante) et modifiera les interactions entre la surface de la silice et les autres liquides.

D. Calorimétrie différentielle à Balayage (DSC)

Afin de compléter cette étude des contaminants, nous avons effectué une mesure de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sur la poudre de silice poreuse. On observe ici d'éventuelles transitions de phase en fonction de la température ayant lieu dans un échantillon de silice de 10 mg environ placé dans une capsule hermétique (la vapeur d'eau ne s'échappe pas), en mesurant la quantité de chaleur Q à fournir à l'échantillon pour qu'il suive une rampe de température prescrite. Ainsi, sur la Figure II.14, une transition de phase exothermique se traduit par un pic arbitrairement orienté vers le bas, alors qu'une transition endothermique se traduit par un pic vers le haut.

On part d'un équilibre à 35 °C (isotherme de 2 minutes), suivi d'une rampe jusqu'à 250 °C à 10°C/minute, un isotherme de 10 minutes, puis une rampe jusqu'à 20 °C à -10 °C/minute, un isotherme de 10 minutes, une dernière rampe à 10 °C/minute jusqu'à 250 °C terminée par un isotherme de 10 minutes.

La Figure II.14.a) présente le flux de chaleur échangée par la silice en fonction de la température. La partie bleue correspond à la première montée en température, la partie verte au refroidissement, et la partie noire à la seconde chauffe. Sur la première courbe de chauffe, on relève deux pics de changement d'état, à 163°C et 188°C. Ils n'apparaissent pas au refroidissement, ni à la seconde chauffe. Afin d'identifier la nature de ces changements d'état, on note que la réaction chimique de formation de la Z1165MP produit également du sulfate de sodium Na_2SO_4 (cf. Equation (II.9)), on effectue alors le même cycle en DSC sur du sulfate de sodium pur en poudre (hydraté), les résultats sont représentés en vert sur la Figure II.14.b. On retrouve deux pics endothermiques de même allure que ceux observés sur la silice, qui correspondent à des transformations polymorphiques de ce sel et qui apparaissent aussi lors d'une rampe de température positive en DSC.

Cependant, on observe cette transformation à des températures différentes dans nos deux échantillons. Ce décalage en température est attribué au fait que dans la silice poreuse, les cristaux de sulfate sont confinés dans les pores ce qui modifie les conditions du changement d'état.

On met donc ici en évidence que malgré les précautions prises pour rincer la silice lors de sa synthèse, il reste encore des sulfates situés dans les pores de la silice. Une analyse de la silice par chromatographie anionique quantifie la dose de sulfates à 0.92 % en masse.

Notons également que mis à part les sulfates, nous n'observons aucun autre changement d'état, ce qui nous conforte dans l'idée que les volatils organiques ne sont présents qu'en faible quantité.

Nous avons tenté de rincer la silice de ces sulfates par dispersion dans de l'eau déionisée, centrifugation, retrait du surnageant pendant des dizaines de cycles jusqu'à ce que la conductivité du surnageant soit constante, sans succès car les pics sont toujours présents en DSC.

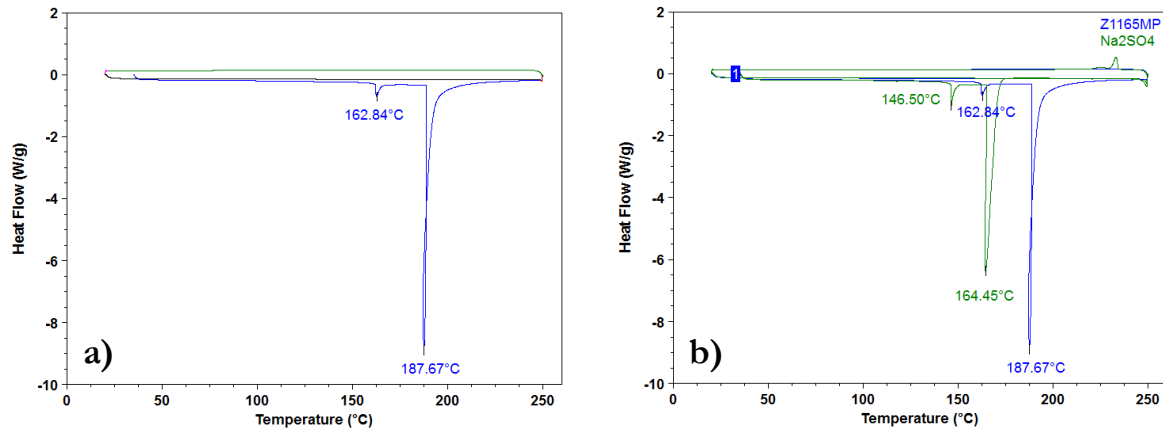


Figure II.14 : Calorimétrie à balayage différentiel de la Z1165MP. a) Profil de la poudre seule, présence de deux pics endothermiques. b) Profil de la silice et du sulfate de sodium. L'allure des pics endothermiques est identique, mais les températures sont décalées dans la Z1165MP (effet dû au confinement)

E. Pressage

Afin de pouvoir déposer des gouttes de liquide sur la silice poreuse de manière reproductible, un lit de poudre de Z1165MP ne suffit pas, la surface serait bien trop rugueuse pour former des gouttes circulaires et observer des dépôts reproductibles. Pour pallier à cela, nous pressons la poudre afin de former des pastilles à la surface lisse et à la porosité fixée dans le temps. Nous utilisons pour cela une presse à pastille habituellement utilisée pour les pastilles de KBr de spectrométrie infra-rouge.

Il n'est pas possible de simplement presser les microperles puis relâcher la pression pour obtenir une pastille de silice poreuse cohésive. En effet, le pressage de la poudre crée de fortes contraintes entre les grains, qui vont à la sortie du moule de presse se relâcher d'un coup : cela va conduire à l'explosion de la pastille. Pour assurer suffisamment de cohésion aux grains de silice, on ajoute quelques gouttes d'eau (3 gouttes pour 150 mg de Z1165), et on presse avec une pression de une ou deux tonnes (sur une section circulaire de 13 mm de diamètre) pendant 10 minutes, afin d'être sûr que l'eau diffuse dans tout l'échantillon. Il va se former des ponts capillaires dans la pastille qui vont lui assurer des forces cohésives suffisantes lors de sa sortie de la presse. Les contraintes vont se relâcher sans exploser la pastille et lorsque l'eau présente dans la pastille s'évapore, la pastille reste entière. On laisse la pastille sécher pendant plusieurs jours à température et humidité ambiantes.

F. Volume poreux

Nous mesurons le volume poreux ϕ_{pore} des pastilles ainsi formées, c'est-à-dire la fraction volumique de pores du matériau. Pour cela, nous le passons sous flux d'azote pendant 10 heures, afin de retirer toute l'eau des pores, puis nous pesons la masse m_s de la pastille sèche, avant que l'humidité ambiante ne provoque la condensation d'eau dans les pores.

Ensuite, nous plaçons la pastille dans de l'eau afin qu'elle s'imbibé complètement, pendant 5 heures. Enfin nous pesons la masse m_h de la pastille complètement imbibée d'eau.

Connaissant la densité de l'eau ($d_{eau} = 1$) et la densité de la silice ($d_{silice} = 2.2$), et en supposant que tous les pores accessibles ont été remplis d'eau, nous en déduisons le volume poreux :

$$\phi_{pore} = \frac{V_{pore}}{V_{pore} + V_{silice}} = \frac{1}{1 + \frac{m_s \cdot d_{eau}}{(m_h - m_s) \cdot d_{silice}}} \quad (II.10)$$

Une pastille de silice de Z1165MP a un volume poreux ϕ_{pore} de 63%

G. Porosimétrie

Afin de caractériser le diamètre des pores de la silice Z1165MP, sous forme de poudre et sous forme de pastille, nous avons mesuré par porosimétrie mercure la distribution des pores d'un échantillon de poudre, et deux pastilles pressées avec de l'eau à 1 tonne et 2 tonnes, respectivement. La distribution, mesurée comme un volume par unité de masse d'échantillon, en fonction de la taille des pores est représenté sur la Figure II.15.

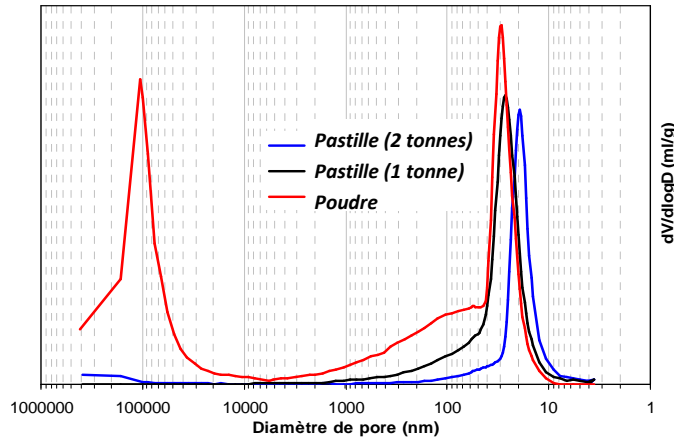


Figure II.15 : Distribution de la taille des pores, mesurée par porosimétrie mercure, de la Z1165MP ainsi que deux pastilles pressées à différentes pressions.

La distribution du diamètre des pores de la poudre révèle 3 types de porosité : un premier pic à 100 μm correspond à la macroporosité liée à la granularité des agglomérats. Un deuxième pic à 30 nm correspond lui à la nanoporosité liée à la rugosité des agrégats. Enfin, le dernier type de porosité correspond à l'épaule entre 30 nm et 1 μm , et est lié aux agrégats qui ne sont pas totalement compactés : il reste de l'espace entre les agglomérats.

On voit par contre sur la distribution des pores dans la pastille préparée à une tonne que le premier pic à 100 μm a disparu ainsi que l'épaule dans sa quasi-totalité. Tous les agglomérats ont été brisés, supprimant ainsi toute la porosité liée à ces derniers, mais les agrégats ont quant à eux été compactés, il ne reste que les pores liés à leur rugosité (pic à 30 nm de diamètre).

Sur la distribution des pastilles pressées à 2 tonnes, on observe une porosité similaire, sans macroporosité liée aux agglomérats et les agrégats ont été compactés. Cependant le pic à 30 nm a été décalé à 20 nm, les agrégats ont été bien plus compactés, ce qui a réduit la taille des pores.

On montre ici que le pastillage supprime toute la macroporosité présente dans la Z1165MP. Cela signifie que les agglomérats ont été « tassés » entre eux, seule la porosité liée aux agrégats persiste.

Afin de mimer le mieux possible la silice industrielle, nous choisissons de presser les pastilles à une pression d'une tonne pour toutes les expériences d'imbibition de la silice poreuse par un liquide. Le rayon moyen des pores est mesuré à 15 nm.

II. Matériel et méthodes

Nous avons également utilisé une autre silice Solvay, ayant pour référence Z1085, qui est dotée de pores plus grands (60 nm de diamètre), tout en gardant la même disparité de diamètre de pores. Nous avons réalisé une mesure de porosimétrie sur une pastille de cette silice Z1085 pressée à une tonne. Le résultat est représenté sur la Figure II.16. **On observe que la pastille de silice présente une population de pores centrée sur un diamètre de 60 nm, en accord avec la plus petite population de pores mesurée sur la silice en poudre non pressée.**

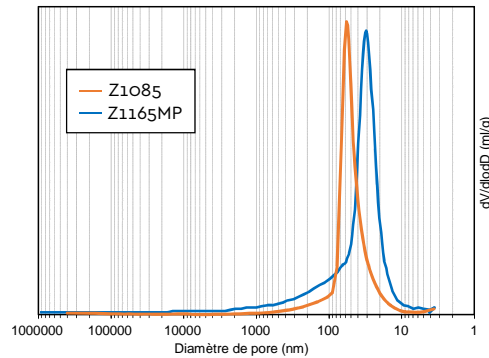


Figure II.16 : Porosimétrie des pastilles de silice pressées à une tonne à base de Z1165MP et de Z1085.

Nous mesurons également le volume poreux ϕ_{pore} sur une pastille de silice Z1085 différent avec la méthode décrite dans la section précédente, égal à 46%. Il est donc plus faible que celui de la pastille de silice Z1165MP (63%)

H. Prise en eau

Les quelques gouttes d'eau ajoutées lors du pressage viennent s'ajouter à l'eau préalablement absorbée par la silice avant la mise en forme de la pastille, et malgré le séchage de plusieurs jours il reste de l'eau toujours présente dans les pores.

Afin de la quantifier et de connaître les capacités de prise en eau du matériau poreux, nous effectuons une analyse par DVS (Dynamic Vapor Sorption) afin d'obtenir l'isotherme d'adsorption d'eau des pastilles, ainsi que des informations sur les cinétiques d'adsorption et désorption. Le montage expérimental consiste en une microbalance sensible à des variations de masse de l'échantillon inférieures à 0.1 ppm (soit 0.1 μg pour 10 mg d'échantillon), enfermée dans un incubateur dont la température est constante. On y fait varier avec précision la pression partielle de l'eau (humidité relative) avec un flux de 200 mL/min d'un mélange d'azote sec et d'azote complètement saturé en eau par l'intermédiaire d'électrovannes proportionnelles.

La première étape consiste à faire sécher les pastilles sous un balayage d'azote sec jusqu'à ce que leur masse soit constante. Il est possible que de l'eau soit toujours piégée dans les pores fermés du substrat, mais dans tous les cas, celle-ci n'aura aucune influence sur l'imbibition des pores car elle est enfermée et n'entrera jamais en contact avec les liquides ou l'atmosphère mis en contact avec le poreux.

La deuxième partie de l'expérience consiste, toujours sous un flux de 200 mL/minute, à imposer des paliers d'humidité relative entre 0 % et 90 %, par progression de 10 % en 10 % avec un retour à 40 % entre chaque palier afin de mimer un retour à l'humidité ambiante à 25 °C. Afin de passer d'un palier à un autre, il faut que la masse de l'échantillon ne varie plus ($dm/dt \leq 0.0005 \text{ \%}/\text{minute}$) pendant 10 minutes afin d'avoir une bonne précision sur la masse de l'échantillon à l'équilibre. Si

cette condition n'est pas respectée au bout de 1000 minutes, on passe tout de même au palier suivant.

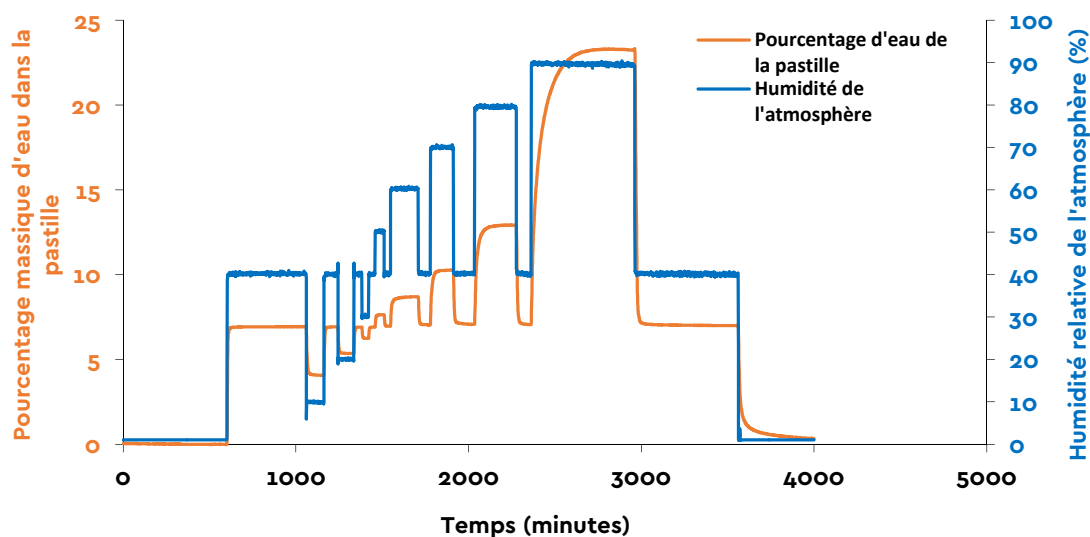


Figure II.17 : Evolution de la masse d'eau dans les pores d'une pastille de Z1165MP en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère lors d'une expérience de DVS.

Nous avons conduit cette expérience uniquement sur la silice de référence Z1165MP. L'isotherme de sorption d'eau n'est *a priori* pas différente pour l'autre silice de référence, Z1085, le rayon moyen des pores et le volume poreux n'étant pas les mêmes que pour la silice Z1165MP. Nous pouvons en revanche supposer que la cinétique d'adsorption d'eau, étant surtout pilotée par la chimie de surface de la silice, est du même ordre de grandeur pour les deux poudres.

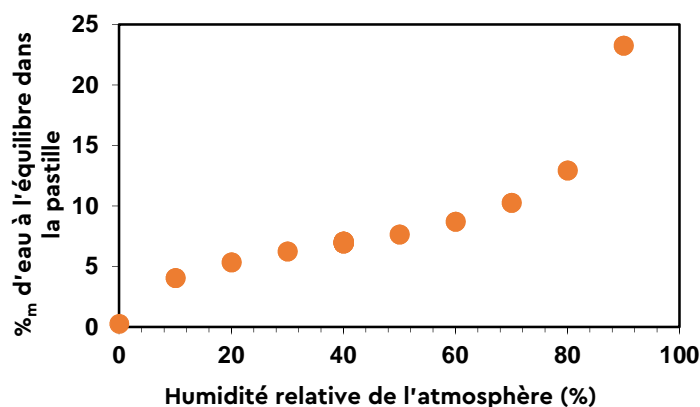


Figure II.18 : Isotherme de sorption d'eau d'une pastille de silice Z1165MP

Il est également possible avec les données obtenues de conduire une étude de la cinétique d'adsorption d'eau. Pour cela, nous ajustons un modèle de croissance exponentielle (équation (II.11)) aux données expérimentales pour en dégager une constante de temps. L'exemple d'un tel ajustement est présenté en Figure II.19, et les constantes de temps calculées sont représentées en Tableau II.11.

$$\%_{\text{eau}}^{\text{prise en eau}} = 1 - e^{-t/\tau} \text{ ou } \%_{\text{eau}}^{\text{séchage}} = e^{-t/\tau} \quad (\text{II.11})$$

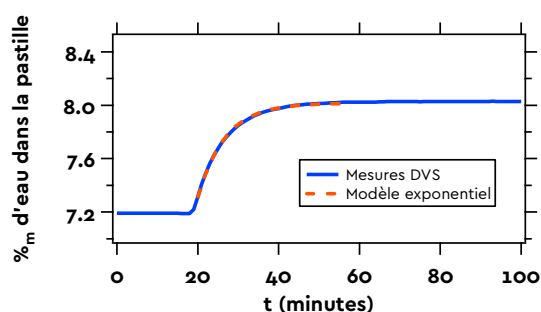


Figure II.19 : Evolution de la masse relative de la pastille fabriquée sans ajout d'eau mesurée en DVS au niveau du saut d'humidité de 40 % vers 50 % et le modèle exponentiel ajusté sur ces données.

Séchage		Prise en eau	
Depuis 40%	Constante de temps (minutes)	Vers 40%	Constante de temps (minutes)
0	N/A	0	6,7
10	8,98	10	5,9
20	7,07	20	5,83
30	5,64	30	5,67
Vers 40%	Constante de temps (minutes)	Depuis 40%	Constante de temps (minutes)
50	6,2	50	7,1
60	6,82	60	9,57
70	8,5	70	17
80	9,35	80	25
90	15 (-)	90	120 (-)

Tableau II.11 : Tableau des constantes de temps relatives aux paliers d'humidité en DVS. L'erreur commise sur la détermination des constantes de temps est inférieure à 0.1 minute. L'erreur sur la détermination de la constante annotée de (-) est de l'ordre de 1 minute. Pour celle annotée de (-) l'erreur de 5 à 10 minutes.

Remarquons tout d'abord sur le Tableau II.11 que lorsque l'humidité relative est inférieure à 70 %, pour les deux méthodes de pastillage, le temps caractéristique d'adsorption de l'eau τ est inférieur à 10 minutes, que ça soit en séchage ou en prise en eau. Cela signifie que la pastille atteint au moins 99,5 % de son équilibre en une heure. Pour les humidités plus élevées, l'équilibre de séchage ou de prise en eau est plus long à atteindre : il passe à 25 minutes à RH 80% et 120 minutes pour RH 90%. **En pratique, on laissera donc les pastilles s'équilibrer avec l'atmosphère humide au moins 5 heures avant chaque expérience.**

Notons également que pour la majorité des paliers, la prise en eau est plus lente que le séchage.

4. Contrôle de l'humidité

Dans toutes les expériences menées dans cette étude, l'humidité relative de l'atmosphère est contrôlée à l'aide de solutions de sels saturées. La concentration de sel en solution est toujours fixe, à concentration critique, et donc varie peu avec la température, imposant ainsi une humidité relative pour l'air ambiant par équilibre des potentiels chimiques. La valeur d'humidité relative est déterminée par le choix du sel et varie peu en fonction de la température (± 1 % si la température varie de ± 5 °C par rapport à 22 °C). Les valeurs sont reportées dans le Tableau II.12.

Sel	RH (%)
LiCl	11
K ₂ CO ₃	43
NaBr	58
NaCl	75
KBr	81
KCl	84
K ₂ SO ₄	97

Tableau II.12 : Différents sels utilisés et humidités relatives associées.

Nous avons utilisé deux méthodes pour fixer l'humidité relative de l'atmosphère pendant nos expériences.

Tout d'abord, l'humidité peut être contrôlée de manière statique, où l'expérience est conduite dans une enceinte étanche, renfermant une certaine quantité de solution saturée en sel. Dans ce cas, il faut prévoir un long temps de mise à l'équilibre, de quelques dizaines de minutes.

Par ailleurs, il est également possible de contrôler l'humidité relative en ajoutant un flux convectif d'air humide. Pour ce faire, on fait circuler un flux d'air en circuit fermé (débit de l'ordre de 100 mL/min) dans tout le système expérimental, ainsi que dans une enceinte contenant la solution de sel saturée (sans nécessairement faire « buller » l'air). Ainsi, l'humidité dans le système est plus rapidement à l'équilibre, en quelques minutes.

5. Observation de l'étalement de gouttes

Nous avons caractérisé les liquides dont nous allons étudier l'étalement, ainsi que les substrats sur lesquels celui-ci va se faire, tout en contrôlant les conditions d'humidité de l'atmosphère. Il nous reste à observer ces écoulements. Pour se faire, nous avons employé deux montages complémentaires :

- Un montage d'observation macroscopique, qui nous permet d'observer avec une grande résolution temporelle l'étalement de gouttes de dimension millimétrique, mais où l'observation des films de mouillage est difficile.
- Un montage d'imagerie ellipsométrique, qui nous permet d'observer avec une très bonne résolution en épaisseur les films de mouillage à l'échelle microscopique, mais où la mesure des angles de contact des gouttes est difficile.

A. Expériences macroscopiques

i. Dispositif

On dépose les gouttes dans une boîte hermétique en plexiglass transparent. L'humidité relative est contrôlée par une solution de sel saturée dans un tiroir. Aucune convection de l'air n'est imposée pendant l'expérience, mais on homogénéise l'humidité dans toute la boîte au préalable à l'aide d'un petit ventilateur (du type de ceux que l'on retrouve dans les boîtiers de PC).

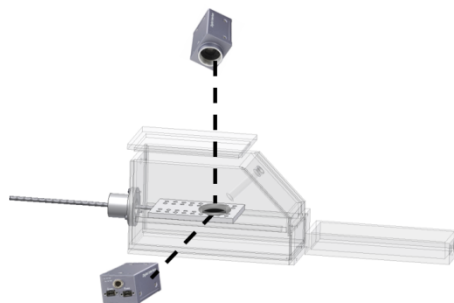


Figure II.20 : Représentation du montage expérimental pour l'observation macroscopique de l'étalement des gouttes

II. Matériel et méthodes

Le dépôt sur les plaquettes de silicium est réalisé à l'aide d'une micropipette. Nous déposons un volume de liquide de l'ordre du μL , ce qui produit des gouttes dont la base a un diamètre de quelques millimètres.

On éclaire la goutte par le côté à l'aide d'un panneau lumineux de 10 cm de côté, en plaçant un cache de manière à ce que le substrat soit éclairé, mais pas la goutte.

Ensuite on observe l'étalement à l'aide de deux caméras, l'une placée sur le côté, l'autre placée en haut de la goutte, comme schématisé en Figure II.20.

ii. Méthodes de mesure pour les gouttes sur wafers

Une première caméra filme l'étalement vu du haut, avec une légère inclinaison par rapport à la verticale ($< 5^\circ$), afin de pouvoir éclairer la goutte pour cet angle de vue à l'aide d'un petit miroir qui va refléter la lumière de l'écran lumineux. Cette prise de vue permet de contrôler la forme de la goutte, afin de vérifier que la goutte reste circulaire, c'est-à-dire que le wafer est propre et le liquide non pollué. Dans le cas contraire, la ligne s'accroche ponctuellement ou bien sur toute une région de la ligne de contact, preuve de la présence d'inhomogénéités physiques ou chimiques (voir Figure II.21).

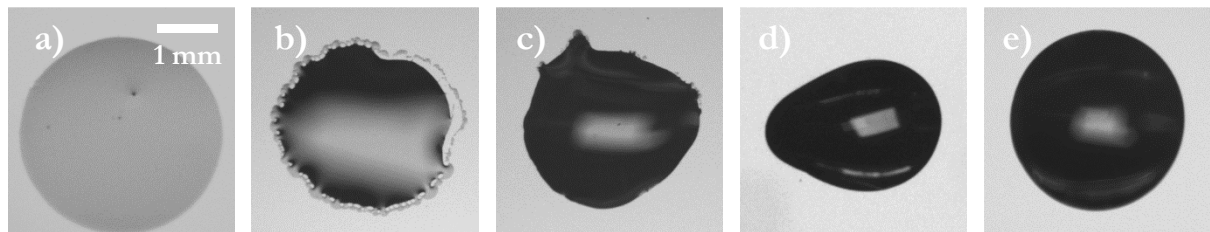


Figure II.21 : Images de gouttes de liquide s'étalant sur un wafer de silicium oxydé. a) Présence d'une poussière dans le liquide. b) Pollution du liquide par un autre composé organique : présence de dentelle (dû à l'effet Marangoni). c) Points d'accroche de la ligne en raison d'un wafer mal nettoyé. d) Ligne de contact accroché sur toute une zone à gauche de la goutte, en raison d'un wafer mal nettoyé. e) Dépôt correct.

La deuxième caméra filme l'étalement vu de côté, avec une inclinaison de 1° par rapport à l'horizontal afin d'observer la goutte ainsi que son reflet sur la surface. Le cache opaque horizontal placé devant le panneau lumineux, dans l'axe de la goutte la fait apparaître noire sur l'image (voir Figure II.22).

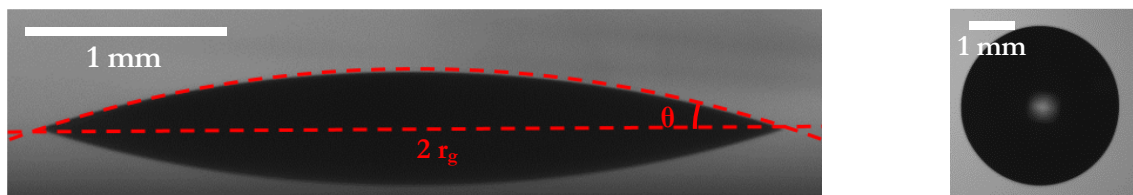


Figure II.22 : Observation macroscopique de l'étalement d'une goutte de polybutadiène sur une plaquette de silicium. A gauche : vue de la caméra de côté, la goutte est visible, ainsi que son reflet sur le wafer. A droite vue de la caméra du haut. Un ajustement par un arc de cercle permet de mesurer l'angle de contact θ et le rayon r_g de la base de la goutte. Echelle : 1 mm = 212 pixels.

La série d'images filmées est binarisée à l'aide d'un seuil, puis traitée par un algorithme afin de mesurer l'évolution temporelle du rayon de la base de la goutte et de l'angle de contact (obtenu par fit circulaire de la surface libre de la goutte). De ces paramètres nous déduisons la vitesse de la ligne de contact, et le volume de la goutte.

Les caméras utilisées peuvent acquérir jusqu'à 30 images par secondes, mais nous prenons des clichés à fréquence variable sur plusieurs heures.

Nous avons estimé que l'erreur de mesure sur le rayon de la base de la goutte est de l'ordre de 10 μm , et sur la mesure d'angle de contact, l'erreur est de 0.2° à 0.5° selon la qualité de l'image.

iii. Méthodes pour les gouttes sur pastilles poreuses

Lorsque nous déposons une goutte de liquide sur un substrat poreux, tel que nos pastilles de silice Solvay, celui-ci va spontanément imbiber les pores du substrat. Nous utilisons le même montage expérimental que celui utilisé pour mesurer la dynamique d'étalement des gouttes sur des plaquettes de silicium. Ce montage expérimental ne permet pas de mesurer directement le volume de liquide ayant pénétré les pores, mais nous pouvons le déduire à partir de celui de la goutte, qui, lui, est directement mesurable à partir de θ et r_g (voir équation (II. 12)). En effet, les fondus de polymères ne s'évaporant pas, la différence entre le volume initial de la goutte et celui à un instant t donne le volume dans les pores au même instant. Les images du haut et de côté sont donc utilisées pour mesurer le volume de la goutte au cours du temps, et observer le déplacement de la ligne de contact entre la goutte et le substrat poreux.

$$V_g = \frac{\pi}{3} \cdot r_g^3 \cdot \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{\sin^3 \theta} \quad (\text{II. 12})$$

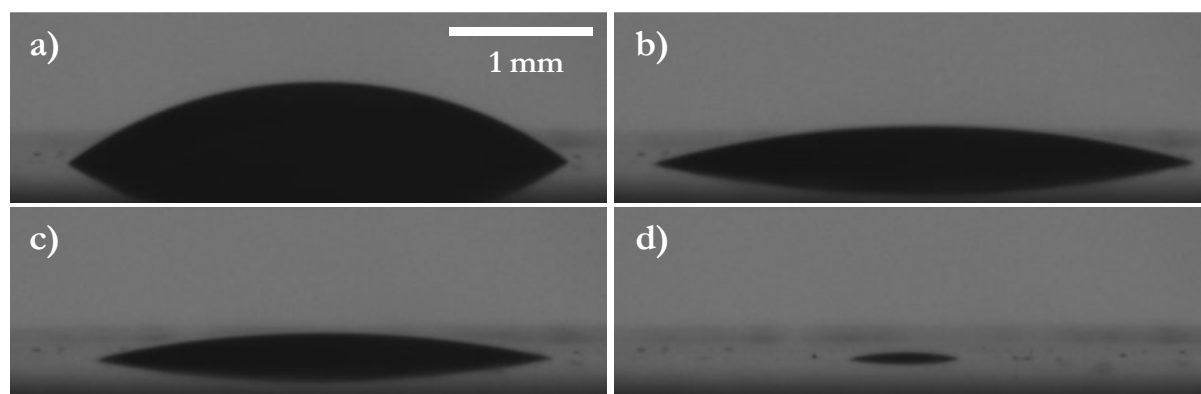


Figure II.23 : Goutte de 1 μL de PBd sur pastille de silice poreuse ($M_n = 897 \text{ g/mol}$, RH 11%, Z1165MP). Temps après dépôt : a) 5 secondes, b) 15 secondes, c) 1 minute, d) 2 minutes.

Ce montage nous permet donc d'observer l'étalement d'une goutte de liquide à l'échelle macroscopique et de mesurer directement l'angle de contact et le rayon de la base de la goutte en fonction du temps, tout en imposant l'humidité relative de l'air. Cela est effectué tout en vérifiant les bonnes conditions du dépôt de la goutte.

L'observation des films précurseurs est possible dans certains cas, mais leur épaisseur n'est pas mesurable de façon quantitative. Nous avons donc eu recours à l'imagerie ellipsométrique afin de mesurer les épaisseurs des films de mouillage qui s'étalent autour de la goutte.

B. Ellipsométrie

Toutes les observations d'étalement de gouttes microscopiques à l'échelle du nanomètre ont été effectuées par imagerie ellipsométrique. L'ellipsométrie est un procédé particulièrement adapté à l'étude de matériaux stratifiés, permettant de mesurer des épaisseurs de quelques angströms.

Nous utilisons un ellipsomètre Accurion, modèle EP3. Afin d'observer l'étalement de gouttes et de films de mouillage au cours du temps dans des conditions contrôlées, la platine supportant

II. Matériel et méthodes

l'échantillon est thermostatée par un cryostat à eau (entre 0°C et 80°C). De plus, on fixe sur celle-ci une cellule d'observation étanche, qui nous permet de contrôler l'humidité (via un flux convectif d'air humide) tout en permettant le passage des faisceaux de lumière de part et d'autre de la cellule étanche à l'aide de fenêtres placées avec un angle de 65° par rapport à la verticale. Nous imposons le même angle par rapport à la verticale à l'axe de propagation du faisceau lumineux, afin qu'il arrive en incidence normale sur les fenêtres. Ainsi sa polarisation n'est pas modifiée par le passage à travers les fenêtres (critique en ellipsométrie).

Ensuite, les gouttes microscopiques sont déposées à l'aide d'un dispositif maison permettant le positionnement dans le champ de la caméra de la pointe d'un fil de métal de 200 μm de diamètre, préalablement trempée dans le liquide dont nous voulons suivre l'étalement. Ce montage permet une translation verticale fine de la pointe afin que les gouttes déposées soit sphériques, et d'un rayon de l'ordre de la centaine de μm . Cette aiguille s'adapte à la cellule étanche à l'aide d'un joint en latex (ballon de baudruche) pour garantir le contrôle de l'humidité de l'atmosphère même pendant le dépôt de liquide sur le wafer. Le volume des gouttes déposées varie de 10^{-13} à 10^{-8} L.

i. Dispositif

Le montage est composé de deux bras montés sur goniomètres et d'une platine sur laquelle repose l'échantillon. Le premier contient une source lumineuse, au choix un laser rouge (658 nm) ou un faisceau de lampe au Xénon filtré (bande passante de 6 nm à 10 nm, dépendant du filtre utilisé, sur une gamme de longueur d'onde allant de 360 nm à 950 nm) apportée par fibre optique. Le dispositif expérimental est schématisé sur la Figure II.24. Le faisceau lumineux traverse ensuite un premier polariseur et un compensateur afin d'imposer un état de polarisation connu au faisceau envoyé sur l'échantillon, modulé par la rotation de ces deux éléments optiques. L'angle autour de l'axe optique du polariseur est noté p , et celui du compensateur est noté c . Le faisceau lumineux incident polarisé atteint l'échantillon sur sa platine avec un certain angle φ , imposé par le goniomètre sur lequel le bras est monté.

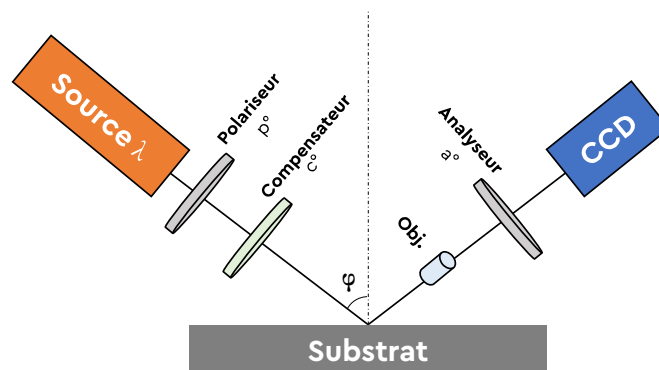


Figure II.24 : Montage d'imagerie ellipsométrique

Le faisceau est réfléchi sur l'échantillon, et son état de polarisation en est modifié. Si le matériau étudié est stratifié, le changement de polarisation sera fonction de l'indice optique et de l'épaisseur des couches de ce milieu. On peut noter que dans le cas d'un matériau ayant une interface rugueuse entre deux strates, comme illustré sur la Figure II.25, la polarisation sera modifiée de manière identique que pour un matériau ayant une interface totalement lisse entre deux strates ayant une épaisseur égale à l'épaisseur moyenne des strates du matériau rugueux [68].

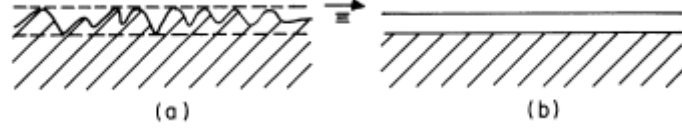


Figure II.25 : Tiré de [68]. Effet de la rugosité sur la mesure ellipsométrique

Le bras analyseur, positionné pour recueillir le faisceau réfléchi à un angle φ est composé d'un objectif de microscope (10x ou 5x), d'un deuxième polariseur, ou analyseur, puis d'une caméra faisant office de détecteur. Cette caméra combinée à l'objectif est utile à des fins d'imagerie microscopique. Dans le cadre de l'ellipsométrie classique, une simple photodiode remplace le capteur de la caméra, et la mesure se fait sur l'ensemble du spot lumineux. L'analyseur, dont l'angle par rapport à l'axe optique est noté α , a pour but d'analyser la polarisation du faisceau réfléchi, dont l'intensité sera suivie sur chacun des pixels de la caméra (entre 1 et $2\mu\text{m}$ par pixel pour un champ d'observation de fenêtre de $500\mu\text{m}$ ou 1mm , selon le grossissement de l'objectif choisi). Le bras du détecteur étant incliné par rapport à l'échantillon, et la profondeur de champ d'un objectif de microscope étant relativement faible, ce dernier est monté sur un bras motorisé afin d'être en mesure de régler la mise au point sur n'importe quelle zone de l'échantillon observé.

Dans la pratique, le passage du faisceau lumineux (peu dispersé en longueur d'onde) dans les différents éléments optiques du montage provoque des anneaux d'interférence sur l'image capturée par la caméra, ce qui nuit à la précision des mesures. Pour pallier à ce problème, le goniomètre du deuxième bras est décalé d'environ un degré par rapport à l'angle φ d'incidence, ce qui a pour effet de diminuer fortement l'apparition des franges d'interférence sans modifier les mesures.

ii. Mesures

La polarisation d'un rayon lumineux qui se propage dans le plan d'incidence (normal au plan de réflexion, qui contient le faisceau incident) a une composante parallèle à ce plan, notée \vec{p} , et une composante perpendiculaire, notée \vec{s} (voir Figure II.26). Le montage mesure le ratio ρ , qui est le rapport du coefficient de réflexion (complexe) de la composante parallèle R_p de la polarisation par le coefficient de réflexion de la composante perpendiculaire R_s . Ce rapport ρ est un nombre complexe, et donc peut être décomposé selon deux quantités Δ et Ψ , selon l'équation (II.13) :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi) e^{i\Delta} \quad (\text{II.13})$$

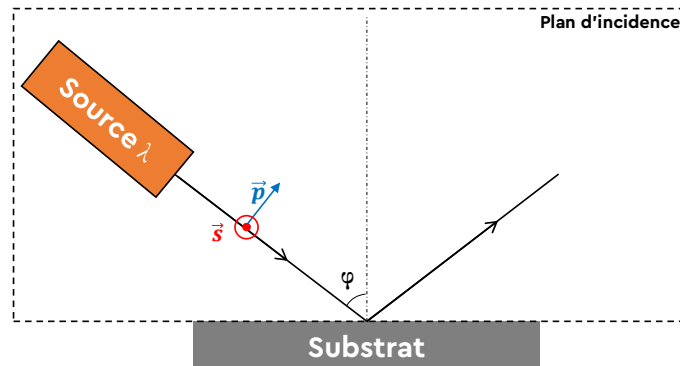


Figure II.26 : Schéma des composantes de la polarisation du faisceau incident.

Ici, $\tan(\Psi)$ est le rapport d'amplitude après la réflexion, et Δ le décalage de phase.

II. Matériel et méthodes

La mesure de ces deux paramètres Δ et Ψ est basée sur le concept « d'annulation » (nulling, en anglais) du faisceau lumineux. En ajustant les angles p et a , il est possible d'éteindre complètement le faisceau réfléchi. En fait, la condition d'annulation en ellipsométrie est atteinte lorsque l'angle a est perpendiculaire à l'axe de polarisation du faisceau réfléchi et que celui-ci est polarisé linéairement, c'est-à-dire lorsque la réflexion sur l'échantillon provoque des interférences totalement destructives dans l'axe de polarisation inscrit dans le plan d'incidence, ce qui arrive pour un certain angle p .

Lorsque les conditions d'annulation sont remplies (le faisceau réfléchi est complètement éteint après son passage dans l'analyseur), on déduit Δ et Ψ de a et p :

$$\psi = a, \quad \Delta = 2p + \frac{\pi}{2} \quad (II.14)$$

La fonction tangente étant π -périodique, une différence de phase étant définie modulo 2π , et a et p pouvant varier sur une amplitude de 2π , on comprend que 4 couples de a et p satisfont les conditions d'annulation ellipsométriques. On définit 4 zones avec chacun de ces couples, et une mesure de ces zones permet de corriger d'éventuels biais de l'appareil sur la mesure de a et p .

Les échantillons que nous mesurons sont des gouttes microscopiques qui s'étalent sur un substrat lisse, formant des films s'étalant au-devant de la ligne de contact. On peut voir le film recouvrant le substrat comme un milieu stratifié, où l'épaisseur de la dernière couche de liquide n'est pas homogène. Les conditions d'annulation sont donc différentes en fonction de la position choisie sur le substrat. La mesure consiste donc à prendre un cliché du substrat recouvert dans la goutte en train de s'étaler à l'aide de la caméra pour plusieurs valeurs de a et de p , puis, pour chacun des pixels de la caméra, interpoler les intensités mesurées pour en déduire précisément le couple a et p qui éteint le faisceau réfléchi pour la zone imagée par le pixel en question. Ainsi, pour chaque point du capteur, on connaît le rapport ρ . On obtient en pratique une cartographie des paramètres Δ et Ψ sur la zone d'observation.

Bien sûr, la caméra dans le bras analyseur du montage étant inclinée pour rapport à l'échantillon, seule une petite bande est au point. Pendant la prise de chaque cliché, on acquiert des images à plusieurs positions de l'objectif afin de les compiler en un seul cliché où toutes les lignes sont au point, comme cela est schématisé sur la Figure II.27.



Figure II.27 : Exemple de compilation de 3 clichés ayant une mise au point différente afin de reconstituer un cliché où toute l'image est au point.

Afin d'accélérer les mesures et d'alléger les traitements informatiques, on ne mesure qu'une des 4 zones (couple a , p « annulant » le faisceau réfléchi) par cartographie de Δ et Ψ .

Nous rappelons que dans le cadre de notre étude, l'angle d'incidence sur l'échantillon φ est fixé à 65° , orthogonal aux fenêtres de la cellule d'observation étanche. On utilise la source lumineuse au Xénon à la longueur d'onde de 552.0 nm, qui produit la lumière la plus intense (les autres longueurs d'onde sont davantage atténuées par les différents éléments optiques du montage). Pour des temps d'expérience longs, (c'est-à-dire typiquement plusieurs jours), on utilise le laser rouge à 658.0 nm

pour préserver la lampe au Xénon qui a une faible durée de vie. Cela a pour inconvénient de produire des mesures plus bruitées, du fait que le laser est une source de lumière plus cohérente que la lampe au Xénon, ce qui accentue les interférences provoquées par le montage.

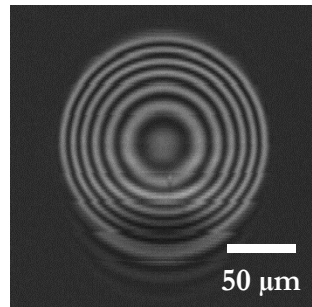


Figure II.28 : Cliché de la goutte hors des conditions d'annulation ellipsométrique. Le déchirement observé correspond à la transition entre deux bandes de mise au point, telles que schématisé sur la Figure II.27.

Enfin, en parallèle des mesures de Δ et Ψ , nous prenons également un cliché de la goutte hors des conditions d'annulation ellipsométrique, en décalant l'angle α de 30° , dans le but d'observer dans la goutte une figure d'interférence en anneaux. A partir de cette figure d'interférence, qui correspond à des franges d'égale épaisseur, on peut reconstituer le profil en épaisseur de la goutte, et en déduire en particulier son rayon de courbure. Ceci est détaillé plus loin, sur la Figure II.30. Lors des expériences où la lampe au Xénon est employée, nous éclairons la goutte à une longueur d'onde de 969.8 nm (plus la longueur d'onde est élevée, plus les anneaux sont espacés, ce qui nous permet d'avoir une meilleure estimation de la courbure de l'interface), et nous gardons le laser à 658.0 nm pour le cas des observations les plus longues.

iii. Traitement

Nous avons vu dans la partie II.0 que nous observons des échantillons stratifiés composés d'un substrat de silicium, recouvert d'une couche de silice d'épaisseur inconnue. Après dépôt de la goutte, il se forme une couche de liquide (goutte ou film de mouillage), d'épaisseur également inconnue, le tout dans l'air ambiant. Sur cet échantillon, nous mesurons Δ et Ψ , qui dépendent du coefficient de réflexion complexe de la surface de l'échantillon dans l'air. En fait, celui-ci dépend des épaisseurs des milieux qui le composent, mais également de l'indice de réfraction complexe de ceux-ci et du milieu ambiant. Ces indices dépendent de la longueur d'onde. Il est par conséquent nécessaire de connaître les lois de dispersion (l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde) de tous les milieux qui composent l'échantillon, et également de l'air.

iv. Loi de dispersion

Nous connaissons la loi de dispersion de la silice, de l'air et du silicium grâce aux données fournies par Sopra S.A., une compagnie française ayant rendu public sa base de données optiques. L'inconvénient de cette base de données est le manque d'indication concernant les méthodes de préparation des échantillons, mais dans le cas de matériaux purs, tels que la silice, le silicium, il est peu probable de trouver des subtilités dans le procédé de préparation. Nous considérons donc les données de Sopra comme fiables pour la silice, le silicium et l'air. Par ailleurs, nous mesurons la loi de dispersion des liquides que nous étudions en mesurant avec le montage d'ellipsométrie l'angle d'extinction de Brewster à l'interface de ce liquide avec l'air à plusieurs longueurs d'ondes. Le principe est simple, on fait réfléchir le faisceau lumineux sur la surface libre du liquide en grand volume (épaisseur $> 10 \mu\text{m}$) au contact de l'air. Ainsi, il n'y a pas d'épaisseur inconnue dans le problème, seulement l'indice optique du liquide. L'angle de Brewster φ_B est l'angle d'incidence de faisceau

II. Matériel et méthodes

pour lequel la lumière réfléchie est polarisée uniquement dans le plan d'incidence. Sa formule est donnée par l'équation suivante :

$$\varphi_B(\lambda) = \arctan\left(\frac{n_{\text{liquide}}(\lambda)}{n_{\text{air}}(\lambda)}\right) \quad (II.15)$$

On déduit des angles de Brewster mesurés l'indice de réfraction du liquide pour toutes les longueurs d'onde que nous utilisons.

Ainsi, on connaît toutes les lois de dispersions, seules les épaisseurs des différents milieux restent inconnues.

v. Epaisseur

Il nous reste à déterminer les épaisseurs de la couche de silice et de liquide. Nous commençons par la première, en utilisant la première cartographie de Δ et Ψ . Nous supposons que loin de la goutte, le wafer de silicium oxydé n'est pas recouvert de liquide. Nous comparons donc les valeurs de Δ et Ψ avec celles données par un modèle optique (décrit en détail dans [68]) prenant en compte uniquement une couche de silice sur un substrat de silicium dans l'air. Dans la pratique, la variation de Δ en fonction de l'épaisseur de la couche de silice étant plus importante que celle de Ψ sur des épaisseurs de l'ordre de 10 nm, nous comparons seulement Δ avec celui décrit par le modèle pour estimer l'épaisseur de silice, cela accélère les calculs sans altérer la précision des résultats.

Dans un second temps, nous faisons l'hypothèse que cette épaisseur de silice est homogène sur tout le wafer de silicium (hypothèse vérifiée au préalable : elle ne varie pas de plus d'un Å), et que cette épaisseur ne varie pas pendant l'étalement de la goutte. Un nouveau modèle est recalculé, en utilisant la même théorie décrite dans [68], prédisant cette fois Δ et Ψ pour un échantillon composé d'un substrat de silicium, d'une couche de silice ayant pour épaisseur celle qui a été mesurée lors de l'étape précédente, une couche du liquide étudié, d'épaisseur variable (c'est ce que nous souhaitons mesurer), le tout dans une atmosphère composée d'air. On modélise donc ici Δ et Ψ en fonction de l'épaisseur de liquide sur le wafer de silicium oxydé étudié. En procédant ainsi en deux étapes, nous simplifions le calcul des épaisseurs des films de mouillage, en résolvant deux problèmes à une inconnue successivement, plutôt qu'un unique problème à deux inconnues sur toute la surface de l'échantillon.

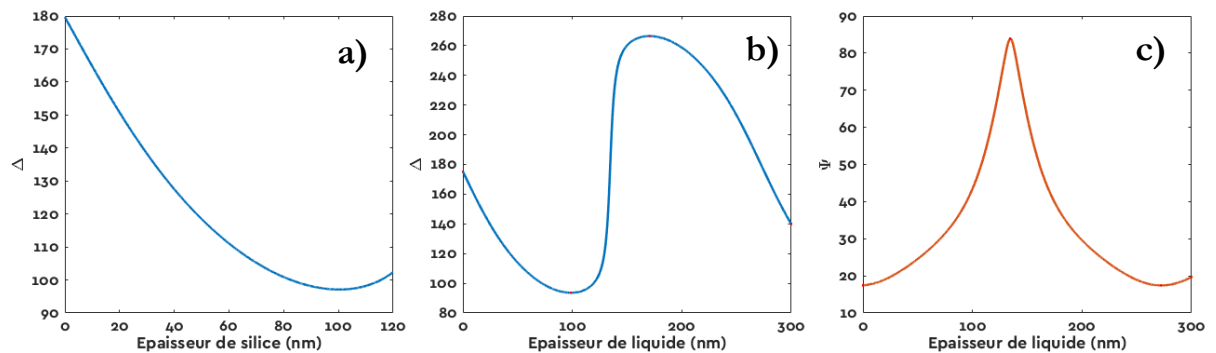


Figure II.29 : Modèle ellipsométrique. a) Estimation de Δ dans le cas d'une simple couche de silice sur un substrat de silicium (wafer nu) b) Estimation de Δ dans le cas d'une couche de liquide d'indice optique 1,5 sur une couche de silice de 2,8 nm sur un substrat de silicium c) estimation de Ψ dans le même cas.

Pour la même raison que pour la détermination de l'épaisseur de silice, la variation de Δ en fonction de l'épaisseur des films de liquide étant plus importante que celle de Ψ sur une gamme de 0 à quelques dizaines de nm, tout en formant une bijection, nous comparons seulement le Δ mesuré

avec celui décrit par le modèle, afin d'optimiser la phase de calcul, une détermination avec Ψ restant redondante et moins précise. Afin de réduire le bruit de mesure, nous moyennons chaque point de la carte Δ sur des blocs de 5x5 pixels.

Ainsi, nous déduisons de la cartographie en Δ une cartographie de l'épaisseur de liquide qui s'étale autour de la goutte. La cartographie en Ψ reste utile à des fins de vérification des résultats.

Il est important de rappeler ici que nous avons observé que le wafer nu adsorbe l'eau de l'atmosphère sur sa couche de silice, et que ce phénomène est négligé par notre modèle, que ce soit pour la première étape de caractérisation de la couche de silice, ou lors de la deuxième étape de mesure de l'épaisseur des films de liquide. De là peuvent provenir deux problèmes : une surestimation de l'épaisseur de la couche de silice, et la négligence de l'adsorption d'eau lors de l'étalement des goutte et des films de mouillage, que nous observons pendant plusieurs heures.

La raison de la première erreur commise est simple : du fait que nous ne prenons pas en compte dans nos modèles une fine couche d'eau adsorbée à la surface de la silice, lors de la première étape de mesure de l'épaisseur de cette couche, on mesure en fait l'épaisseur de la couche de silice additionnée à celle de la fine couche d'eau (l'indice optique de l'eau étant proche mais différent de celui de la silice aux longueurs d'ondes employées, on ne mesure pas exactement la somme des deux épaisseurs). Une vingtaine de minutes après le traitement des wafers de silicium à l'UV/O₃, la couche d'eau reste relativement peu importante (quelques angströms, voir la partie sur la prise en eau des wafers de silicium), mais l'erreur sur l'épaisseur de silice mesurée est à prendre en compte dans nos interprétations.

Si cette couche d'eau n'évolue pas dans le temps, la première erreur ne viendrait pas perturber la mesure de l'épaisseur des films de mouillage lors de la deuxième étape. Cependant, rien n'empêche l'eau de continuer à s'adsorber sur la surface de la silice lors de l'observation. L'indice optique de l'eau étant proche de celui des polymères déposés, nous mesurons comme expliqué dans le paragraphe précédent l'épaisseur des films de liquide additionnée à celle de l'eau. Celle-ci s'adsorbant de manière homogène sur le wafer nu à une vitesse relativement lente (moins de 5 angströms pendant la durée d'une manipe typique) par rapport aux écoulements observés, on peut négliger ce phénomène. Lors de l'étalement de films fins qui avancent lentement, on peut pallier à ce second problème en choisissant sur chacune des cartographies une zone de wafer très éloignée de la goutte déposée, afin de mesurer une épaisseur de silice sur chacune des cartes (contrairement à la méthode classique, qui ne mesure l'épaisseur de silice que sur la première carte, réalisée juste après le dépôt de la goutte). Ainsi, l'épaisseur mesurée ne sera pas réellement celle de la couche de silice (premier problème exposé dans le paragraphe précédent), mais la présence de la couche d'eau ne viendra pas perturber la mesure de l'épaisseur des films de mouillage (second problème résolu).

vi. Courbure et angle de contact

Nous exploitons également les clichés des franges d'interférence formant des anneaux dans la goutte afin d'en extraire la courbure. En effet, nous pouvons mesurer la distance entre les franges les mieux définies, c'est-à-dire celles situées au milieu de la goutte. Par ailleurs, nous savons également que la différence d'épaisseur entre deux franges est donnée par l'indice optique n du liquide, ainsi que la longueur d'onde λ et l'angle φ d'incidence sur la goutte. On néglige l'angle que fait la surface de la goutte par rapport à l'horizontale, ce qui reste acceptable étant donné les courbures relativement faibles des gouttes étudiées, en particulier dans les zones proches de l'apex de la goutte. La différence d'épaisseur Δe entre deux franges claires est donnée par :

II. Matériel et méthodes

$$\Delta e_{franges} = \frac{\lambda}{2.n.\cos r}, \quad \text{où } \sin r = \left(\frac{\sin \varphi}{n} \right) \quad (II.16)$$

Ainsi, nous traçons une ligne radiale sur la goutte, traçons le profil de l'intensité lumineuse le long de cette ligne, puis lissons à l'aide d'un filtre de Wiener, ou déconvolution de Wiener. Les variations d'intensités obtenues sont représentées sur la Figure II.30-b en fonction de la distance radiale. Ce filtre est adapté à la réduction du bruit dans les sons et images ayant un faible rapport signal sur bruit, comme celles provenant de la caméra de l'ellipsomètre. Dans un second temps, nous repérons la position le long de la ligne des maxima et minima locaux d'intensité (voir Figure II.30-b). Nous attribuons des altitudes relatives entre les extrema d'après la formule précédente, puis nous déterminons le rayon du cercle passant par tous ces points. Ce rayon est égal au rayon de courbure de la goutte.

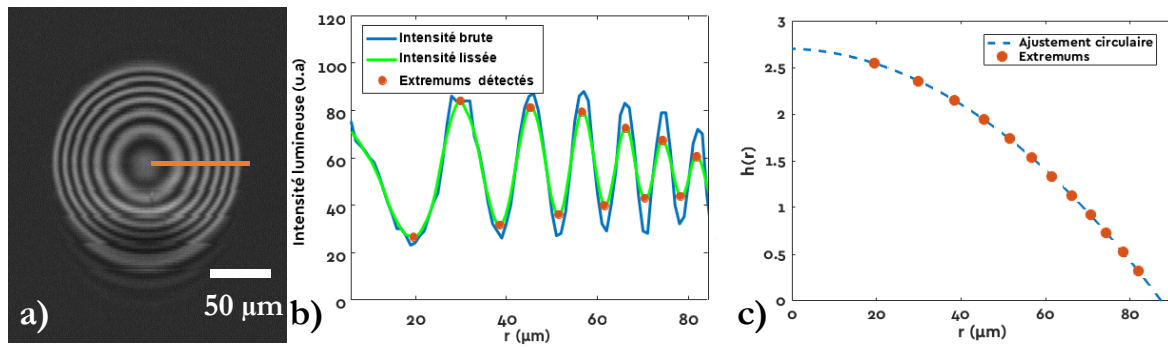


Figure II.30 : a) Cliché d'une goutte de PDMS de masse molaire 39300 g/mol hors des conditions d'annulation ellipsométrique. La ligne orange correspond à l'interférogramme en b). c) Reconstruction de l'interface liquide/air de la goutte. L'angle de contact de la goutte est de $2,1^\circ \pm 0,5^\circ$ pour un rayon de base de la goutte de $87 \mu\text{m}$.

Nous pouvons également mesurer directement sur le cliché le rayon r_g de la base de la goutte déposée, ainsi nous pouvons en déduire l'angle de contact macroscopique de la goutte :

$$\sin \theta = \frac{r_g}{R_{courbure}}$$

Nous avons, à l'aide de ce montage d'imagerie ellipsométrique et de techniques de traitement des données particulières, accès à toutes les échelles de l'étalement, des épaisseurs films de mouillage nanométriques aux dimensions des gouttes microscopiques, et ce de manière non destructive.

Il est important de noter que cette mesure de rayon de courbure n'est pas possible dans toutes les expériences. Lorsque la goutte déposée est trop petite, le rayon de la base n'est pas suffisamment élevé pour observer des franges d'interférences. De plus, lorsque le rayon de courbure est trop faible ($< 100 \mu\text{m}$), la distance interfrange est trop faible devant la résolution spatiale du montage.

vii. Précision des mesures

Prendre un ensemble d'une cartographie Δ , d'une cartographie Ψ , et d'un cliché des franges d'interférences prend 4 minutes. C'est donc le pas de temps temporel minimum du système. Les acquisitions étant automatisées, il est possible de les programmer pour observer l'écoulement pendant quelques jours si nécessaire.

Les rayons de courbure mesurés par interférométrie sont de l'ordre 1 ou 2 mm. La précision de cette mesure est limitée par le bruit de la caméra, et la qualité des clichés pris lors de la mesure. L'erreur de mesure relative est d'environ 10%, soit de l'ordre de $100 \mu\text{m}$.

L'erreur sur la mesure du rayon de la base de la goutte est de $5\text{ }\mu\text{m}$, ce qui, en tenant compte de la précision de la mesure du rayon de courbure, fait une erreur sur la détermination de l'angle de contact de 0.5° , voir 1° lorsque les clichés sont de mauvaise qualité.

Chapitre III

Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère : résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous allons décrire les observations d'étalement de gouttes que nous avons réalisées sur des substrats de silicium oxydé. Nous discuterons des résultats dans le chapitre IV.

1. Films précurseurs

Lorsque nous observons une goutte de PBd s'étaler par imagerie ellipsométrique sur un wafer de silicium oxydé, nous voyons s'étaler au-devant de la goutte un film d'épaisseur nanométrique. Il s'agit d'un film précurseur.

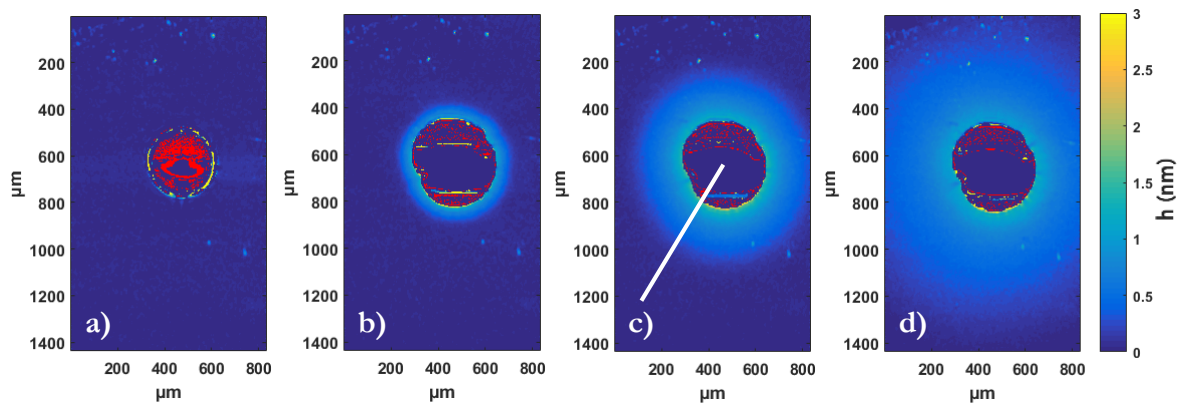


Figure III.1 : Imagerie ellipsométrique de dépôts de PBd (897 g/mol – RH 11% - SiO₂ 4.0 nm- 20°C). Un film précurseur se forme. a) Juste après le dépôt. b) 5 minutes après le dépôt. c) 30 minutes après le dépôt. Le profil $h(r)$ en Figure III.4-a a été tracé selon la ligne dessinée. d) 180 minutes après le dépôt.

Les films précurseurs sont aussi visibles à l'aide d'une simple caméra malgré leur extrême finesse. En effet, la couche de silice à la surface du silicium a une épaisseur de quelques nanomètres et a une très faible rugosité (rugosité moyenne quadratique R_q de 1.2 Å[69]). Cela en fait un filtre interférentiel, qui donne en réflexion une teinte au matériau. Lorsqu'un film de liquide recouvre ce substrat, le filtre interférentiel est légèrement modifié ce qui change sa teinte, comme nous pouvons l'observer sur la Figure III.2.

Ce changement de teinte est par ailleurs accentué par le couvercle de la boîte étanche en plexiglass, à travers lequel les observations sont faites en réflexion spéculaire, qui polarise légèrement la lumière. Cependant, il est nécessaire d'avoir une couche de silice à la surface du silicium d'une épaisseur de plus de quelques dizaines de nm afin de pouvoir capturer le changement de teinte à l'aide d'une caméra. Il faut de plus qu'il y ait un front de film précurseur net (en marche d'escalier). Dans le cas contraire, le subtil changement de teinte se fait sur une distance trop importante pour être repérable dans le bruit thermique de la caméra. En pratique, nous n'observons des films précurseurs avec le montage d'observation macroscopique qu'avec du polybutadiène de masse molaire

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

897g/mol, sur des wafers recouverts d'une couche de silice de 50 ou 100 nm. Cela ne veut pas dire qu'il n'y en a pas dans les autres cas, il est possible que les conditions optiques rendent la visualisation du film impossible.

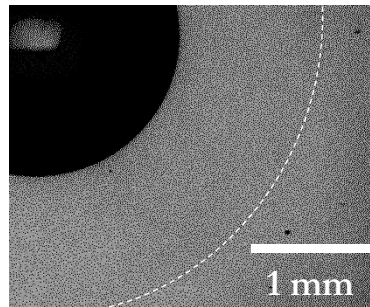


Figure III.2 : PBd (897 g/mol – RH97% - SiO₂ 50 nm – 20°C). La goutte est visible en haut à gauche en noir, et le précurseur est autour de celle-ci, d'une teinte grise plus foncée que le reste du wafer de silicium.

La silice ayant une surface de haute énergie, ces films précurseurs sont également observés lors de l'étalement d'autres fondus de polymères, comme le PS ou le PDMS.

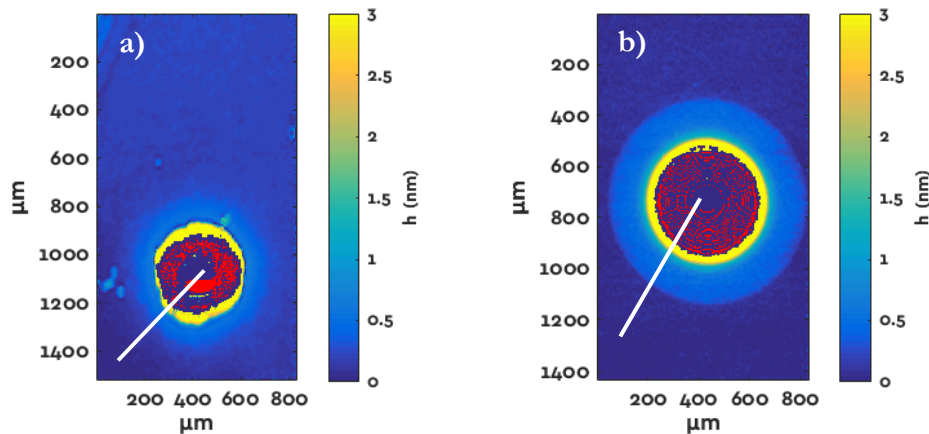


Figure III.3 : Imagerie ellipsométrique de goutte de a) PS (1000 g/mol – RH 11% - SiO₂ 4.0 nm - 80°C) 16 heures après le dépôt. b) PDMS (39300 g/mol – RH 11% - SiO₂ 2.3 nm) 60 minutes après le dépôt. Les profils $h(r)$ en Figure III.4-b et Figure III.4-c ont été tracés selon les lignes dessinées.

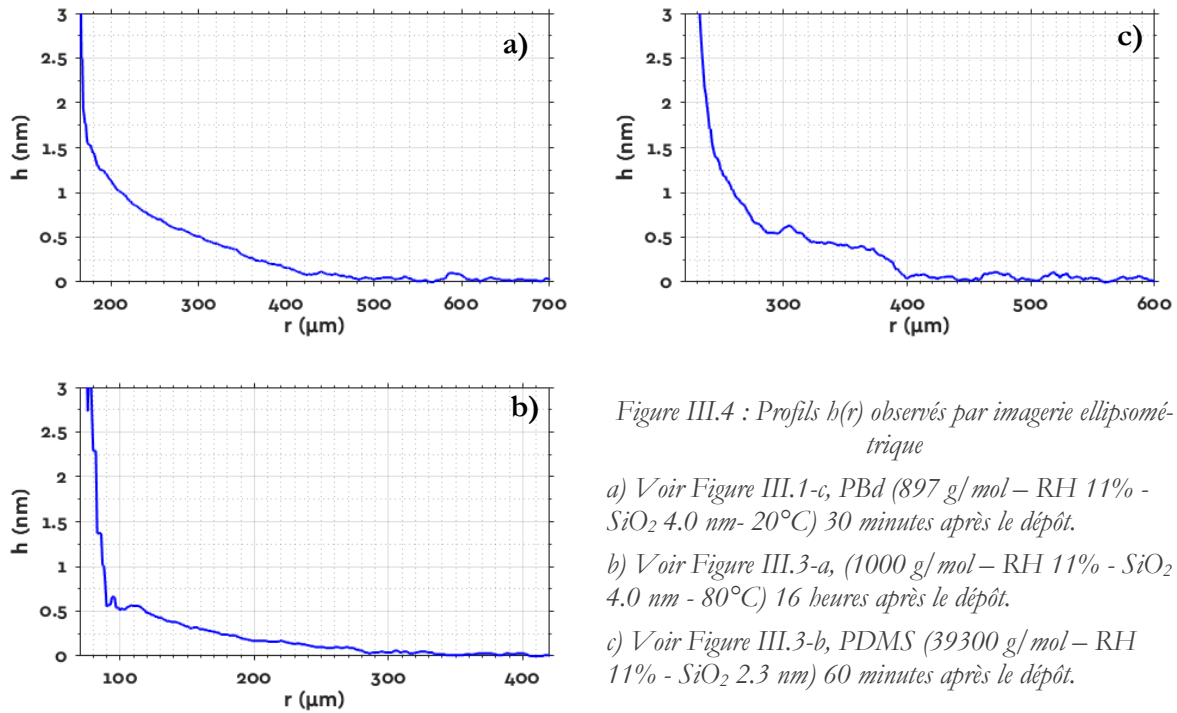
On observe des films précurseurs s'étaler au-devant de tous les fondus de polymère testés dans ce travail : cela confirme que la silice a une surface de haute énergie, qui tend à être recouverte par n'importe quel liquide.

A. Profils des films

Afin d'observer la forme des films de mouillage, nous traçons à partir du centre de la goutte une ligne radiale. Nous reportons ensuite l'épaisseur de liquide h (ou plutôt, en toute rigueur, l'épaisseur optiquement effective, c'est-à-dire le chemin optique divisé par l'indice de réfraction du polymère) mesurée à travers le film liquide le long de cette ligne. La Figure III.4 présente les profils $h(r)$ obtenus pour les expériences présentées sur la Figure III.2 et la Figure III.3.

Il est remarquable que pour nos trois polymères, les films précurseurs présentent des similarités. Tout d'abord, leurs épaisseurs sont du même ordre de grandeur. Nous observons que h est toujours inférieur à 1 nm quels que soient le type de polymère et sa masse molaire. Il est cependant délicat d'extraire des courbes telles que représentées en Figure III.4 une épaisseur caractéristique d'un profil donné. Pour quantifier plus précisément l'effet de la masse molaire des chaînes sur $h(r)$, une

analyse précise des profils d'épaisseur et de leur évolution doit être réalisée. Nous y reviendrons ultérieurement.



Cependant, nous pouvons noter que dans tous les cas, les films précurseurs ont des épaisseurs $h(r)$ inférieures ou égales à la longueur du segment de Kuhn b . Le Tableau III.1 donne la valeur de b pour ces trois polymères : b varie par ailleurs d'un facteur 2 entre le PBd et le PS.

Polymère	PBd	PS	PDMS
Longueur du segment de Kuhn (nm)	1	1.9	1.3
Diamètre du tube de reptation (nm)	4.1	7.4	8.5

Tableau III.1 : Dimensions caractéristiques des chaînes de polymère[43].

Cela signifie que lorsqu'elles sont dans le film précurseur, les chaînes sont dans une conformation totalement différente de celle adoptée en volume. h étant inférieur à b , le film est confiné dans une dimension plus petite que la taille caractéristique de la chaîne libre en volume, c'est un objet en deux dimensions. Nous pouvons imaginer que les chaînes sont complètement « dépliées » et écrasées contre la surface solide [70].

Si l'ordre de grandeur des épaisseurs h ne semble pas différer d'un polymère à l'autre, il y a tout de même des différences lorsque l'on observe l'allure des profils $h(r)$: Pour le PDMS (Figure III.4.c) nous pouvons voir une marche au-devant du film précurseur, d'une hauteur d'environ 0.5 nm, alors que pour le PBd et le PS (Figure III.4.a et Figure III.4.b), cette marche n'est pas présente, et l'épaisseur mesurée varie continuellement entre le sommet du film et la surface nue. Ce deuxième cas de figure pourrait paraître surprenant, car il impliquerait que les molécules puissent avoir une épaisseur plus faible que la distance entre les atomes. Cette variation continue de l'épaisseur optiquement effective peut être attribuée au fait qu'au niveau du front du film précurseur, les chaînes de polymère commencent à ne plus constituer un réseau dense, mais un gaz bidimensionnel, où les chaînes s'éloignent de plus en plus de leur voisines lorsqu'elles sont loin de la goutte. La mesure d'ellipsométrie nous livre ainsi une épaisseur moyenne, qui tient compte à la fois des chaînes de polymère et des zones « nues » de silice, donc de la densité de surface en chaînes polymère. Cela laisse supposer que des interactions très fortes existent entre les molécules et le substrat, suffisamment pour

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

que les chaînes soient séparées les unes des autres sur la surface. L'existence d'une marche dans le cas du PDMS semblerait indiquer qu'il reste quant à lui dans un état dense dans les conditions expérimentales utilisées dans ce travail.

En outre, nous observons dans les films précurseurs que les interfaces liquide/air ne sont pas strictement horizontales, que l'on soit à une épaisseur telle que les chaînes forment un gaz bidimensionnel ou non. Pour cette raison, la détermination précise de l'épaisseur caractéristique du film n'est pas évidente. Nous reviendrons sur ce problème par la suite, dans la section III.1.C. Encore une fois, la pente $\partial h/\partial r$ mesurée est du même ordre de grandeur entre les trois types de chaînes testés dans cette étude (sans considérer la marche au-devant du précurseur dans le cas du PDMS), c'est-à-dire 10^{-6} .

Nous retiendrons que tous les films précurseurs observés sur la silice ont des épaisseurs de l'ordre du nanomètre. En revanche, la forme de $h(r)$ varie significativement d'un polymère à l'autre. Nous allons maintenant essayer de caractériser la dynamique d'étalement $h(r,t)$ de ces films précurseurs pour les trois polymères considérés ici.

B. Cinétique diffusive

On note dans nos expériences que la vitesse d'avancée du film de mouillage décroît au fur et à mesure que le temps s'écoule. Nous allons montrer que l'avancée du film obéit à un processus de diffusion. Pour cela, nous discutons d'abord les caractéristiques d'un processus de diffusion en géométrie cylindrique.

i. Géométrie du problème

La géométrie de la goutte (film compris) lors de son étalement présente un axe de symétrie, normal au substrat et passant par le centre de la goutte.

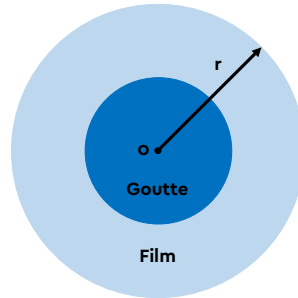


Figure III.5 : Schéma de la goutte et de son film vu du haut : géométrie cylindrique

Afin de décrire la cinétique d'étalement du film précurseur, nous proposons un processus de diffusion. On suppose que la goutte agit comme un réservoir pour le film. Dans ce cas, l'équation de diffusion est donnée par [71]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial h}{\partial r} \right), \quad r \geq r_{goutte}, \quad h(r = r_g, t) = h_1, \quad (III.1)$$
$$h(r > r_g, t = 0) = 0$$

Les conditions initiales et aux limites décrites dans l'équation (III.1) sous entendent plusieurs hypothèses. Tout d'abord, la condition initiale d'épaisseur h nulle pour $r > r_g$ à $t = 0$ traduit simplement le fait que la silice est propre avant le dépôt de la goutte, et que la seule « source » de liquide est la goutte déposée, de rayon r_g .

L'autre condition aux limites, considérant la goutte comme un réservoir, est que le film se raccorde à la goutte avec une épaisseur constante h_1 . Ici, on suppose aussi que le rayon de la goutte r_g est constant. C'est une condition assez forte : la goutte ne s'étale pas lorsque le film de mouillage avance, ou alors avec une cinétique négligeable devant celle du film secondaire. Cette hypothèse est généralement respectée lors des expériences en ellipsométrie. Si la goutte s'étale avec une dynamique aussi rapide ou plus rapide que celle décrite par le processus de diffusion, la deuxième condition aux limites de l'équation (III.1) n'est plus valide.

ii. Résolution de l'équation de diffusion en géométrie cylindrique avec D indépendant de h

Afin de résoudre l'équation (III.1), nous allons tout d'abord faire l'hypothèse que le coefficient de diffusion D est constant, c'est-à-dire indépendant du temps et de l'épaisseur h du film. Dans ces conditions, l'équation (III.1) conduit à des solutions analytiques approchées [71] à temps court ou à temps long, qui dépendent de la distance au bord de la goutte. Il est en revanche tout à fait possible d'obtenir une solution numérique de cette équation. Nous la résolvons en utilisant les variables réduites suivantes :

$$r^* = \frac{r}{r_{goutte}}, \quad t^* = t \cdot \frac{D}{r_{goutte}^2}, \quad h^* = \frac{h}{h_1} \quad (III.2)$$

Cet adimensionnement nous permet de résoudre numériquement pour toutes les tailles de goutte l'équation sans connaître le coefficient de diffusion ni la hauteur maximale du film h_1 . Ainsi, l'équation (III.1) devient :

$$\frac{\partial h^*}{\partial t^*} = \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial h^*}{\partial r^*} \right), \quad r^* \geq 1, \quad h^*(\tilde{r} = 1, t^*) = 1, \quad h^*(r^* > 1, t^* = 0) = 1 \quad (III.3)$$

Pour la résolution numérique, on impose comme état initial une marche de hauteur 1.

Et ainsi, en résolvant numériquement l'équation (III.3), nous pouvons estimer l'évolution de $h^*(r^*, t^*)$. Nous représentons certaines de ces solutions $h^*(r^*, t^*)$ sur la Figure III.6.

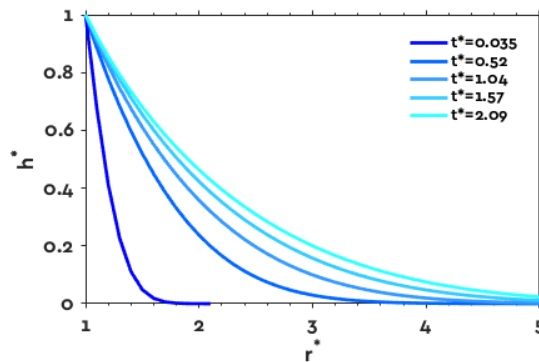


Figure III.6 : Profils d'épaisseur solutions de l'équation adimensionnée de diffusion en géométrie cylindrique.

iii. Equation de diffusion avec un coefficient dépendant de l'épaisseur de liquide

Nous allons maintenant traiter le cas où le coefficient de diffusion D dépend de h .

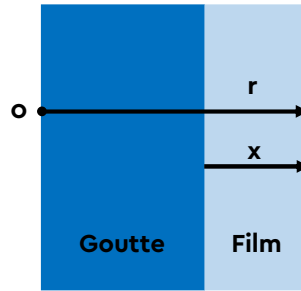


Figure III.7 : Simplification du problème en géométrie plane (invariant par translation dans la direction de l'interface)

Pour se rendre compte de l'effet d'un coefficient de diffusion $D(h)$ non constant sur les profils $h(r,t)$, nous allons traiter ce cas de figure en géométrie plane, c'est-à-dire en considérant un système invariant par translation dans la direction de l'interface, comme schématisé en Figure III.7. Afin d'éviter toute confusion avec la géométrie cylindrique, nous utilisons la variable $x = r - r_g$. L'équation de diffusion dans ce cas de figure est plus simple[71], mais ici, $D(h)$ dépend de h :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(h) \frac{\partial h}{\partial x} \right], \quad h(x=0, t) = h_1, \quad h(x > 0, t=0) = 0 \quad (III.4)$$

Les conditions aux limites ne sont pas modifiées par le changement de géométrie. La technique de résolution est donnée par Crank [71]. On peut réduire cette équation par une équation à une seule variable en posant $u = x/t^{1/2}$. L'équation (III.4) devient :

$$\frac{\partial h}{\partial u} = \frac{\partial}{\partial u} \left[D(h(u)) \frac{\partial h}{\partial u} \right], \quad h(u=0) = h_1, \quad h(\infty) = 0 \quad (III.5)$$

Nous présentons en Figure III.8.b une résolution numérique de l'équation (III.5), en utilisant un coefficient de diffusion théorique (représenté en Figure III.8.a), qui est élevé aux grandes épaisseurs, faible aux petites épaisseurs, où les chaînes sont confinées en 2 dimensions et se déplacent entre elles plus difficilement, et qui redevient élevé proche de $h=0$, les chaînes étant enclines à recouvrir la surface pour réduire l'énergie du système ($S > 0$, voir chapitre II). En géométrie plane, le rayon de la goutte n'a aucune influence sur les résultats.

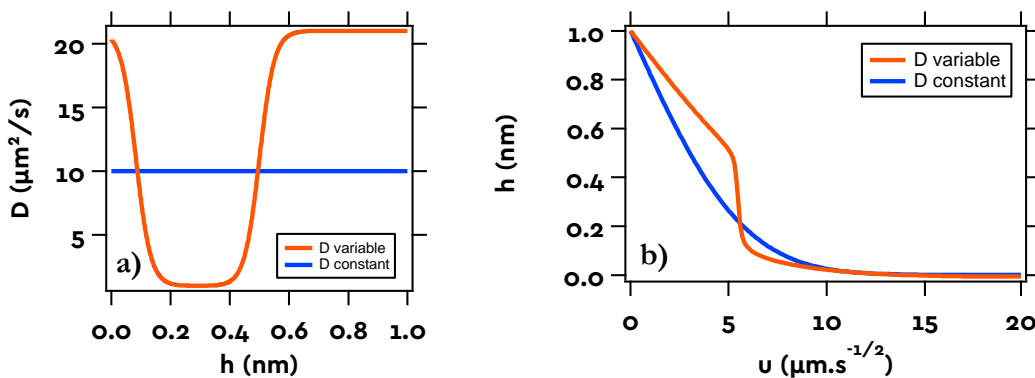


Figure III.8 : Résolution numérique de l'équation de diffusion en géométrie plane (III.4) en utilisant un coefficient de diffusion constant ou non, représenté en a). b) Profils d'épaisseur solutions.

Nous voyons sur la Figure III.8-b que le profil d'épaisseur solution n'est plus un front diffus, mais présente une marche nette. C'est l'effet d'un $D(h)$ variable : le front s'écarte de l'allure de $h(u)$ prédit lorsque D est constant.

iv. Comparaison avec les expériences de mouillage avec le PBd

Nous allons maintenant analyser l'avancée des films précurseurs mesurés avec les PBd en supposant une diffusion en géométrie cylindrique avec un coefficient de diffusion D constant. Il faut résoudre l'équation (III.3) dans le cadre de ces expériences.

En l'absence d'expression analytique, nous ne disposons pas d'équation modèle à ajuster sur les données expérimentales. Par conséquent, nous allons adopter une stratégie inverse : nous allons adimensionner les mesures expérimentales pour les ajuster à la solution de (III.3).

Pour ce faire, nous choisissons un r fixe (ou plutôt nous fixons le rapport r/r_g), assez loin de la goutte ($r > 2.r_g$) pour s'affranchir d'éventuels soucis de non sphéricité de la goutte, ou de légère variation de r_g dans le temps, ainsi, $r^* = r/r_g$ est constant. Nous mesurons ensuite expérimentalement l'évolution de l'épaisseur de liquide avec le temps, et nous la comparons avec l'évolution en t^* de l'épaisseur solution de l'équation (III.3) au rayon réduit r^* .

Afin d'obtenir la meilleure précision possible sur la mesure de h , nous la moyennons sur un cercle ayant pour centre celui de la goutte, et pour rayon r . Nous représentons en Figure III.9 l'épaisseur de liquide le long du périmètre de ce cercle, sans faire subir aucun lissage aux données mesurées (pour plus de précisions sur le lissage, se reporter au paragraphe II.1.B.v). Celle-ci est quasi-homogène tout au long du cercle, du fait de la géométrie cylindrique (la variation de l'épaisseur le long de la ligne est plus faible que le bruit de mesure). Nous reportons la moyenne de h sur le cercle pour chacun des temps expérimentaux sur la Figure III.10. Cette moyenne est plus précise qu'un filtrage spatial sur les données ellipsométriques car l'épaisseur est supposée être constante sur tout le cercle et diminue considérablement le bruit.

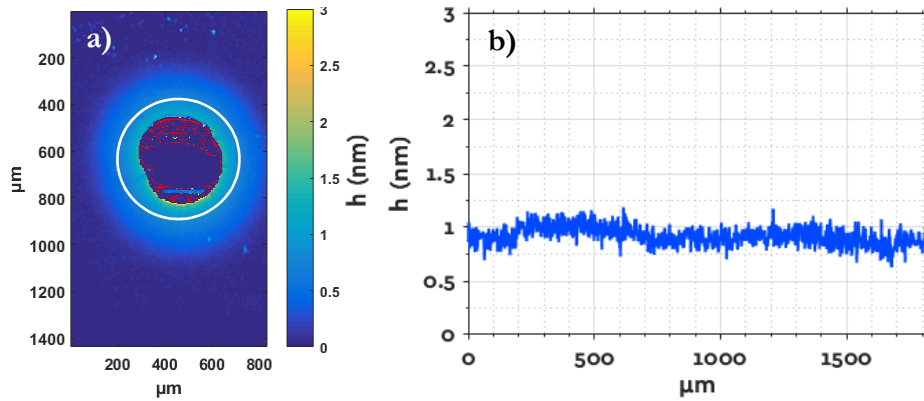


Figure III.9 : a) Cartographie de h (PBd – 897 g/mol- RH 11% - SiO_2 4.0 nm – 20°C). Ligne blanche : cercle sur lequel h est reporté en b). b) Épaisseur de PBd en fonction de l'abscisse curviligne sur la ligne tracée en a) (Aucun lissage sur les données avant calcul de l'épaisseur).

Dans un second temps, nous ajustons les données expérimentales à l'évolution de l'épaisseur adimensionnée solution de l'équation (III.3) au rayon correspondant à r/r_g . La courbe calculée est paramétrée par r_g , qui est mesuré sur les cartographies en h . Puis, nous cherchons les valeurs de h_1 et de D par lesquelles adimensionner l'épaisseur et les temps expérimentaux afin de ramener les données expérimentales sur la courbe théorique en coordonnées adimensionnées (voir équation (III.2)). Le résultat de l'adimensionnement est représenté sur la Figure III.10.

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

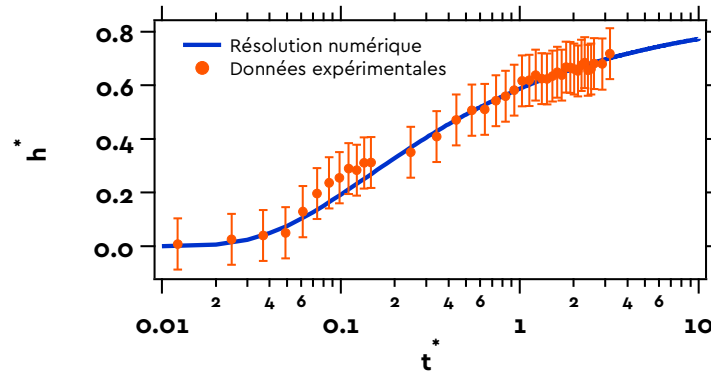


Figure III.10 : Exemple d'ajustement à la solution numérique adimensionnée pour l'étalement d'un précurseur de PBd (5390 g/mol – RH 11% - SiO₂ 3 nm – 20°C), pour $r = 251 \mu\text{m}$ et $r_g = 164 \mu\text{m}$. L'adimensionnement des données expérimentales nous donne $h_1 = 1.0 \pm 0.4 \text{ nm}$ et $D = 1.8 \pm 0.4 \mu\text{m}^2/\text{s}$.

Une fois D et h_1 déterminés, nous sommes en mesure de comparer les profils adimensionnés présentés en Figure III.11 aux profils expérimentaux mesurés à différents temps. Pour cela, on multiplie les épaisseurs de la solution numérique par h_1 et les temps correspondants par r_g^2/D . Comme montré sur la Figure III.11, on compare ensuite les mesures avec la solution numérique ainsi traitée.

La correspondance entre les solutions numériques et les expériences est très bonne, les écarts observés se situant sous la résolution en épaisseur de la mesure. La description de l'étalement du film par l'équation de diffusion en géométrie cylindrique, avec un coefficient de diffusion constant, et les conditions aux limites énoncées dans l'équation (III.3) sont donc tout à fait appropriées à notre problème.

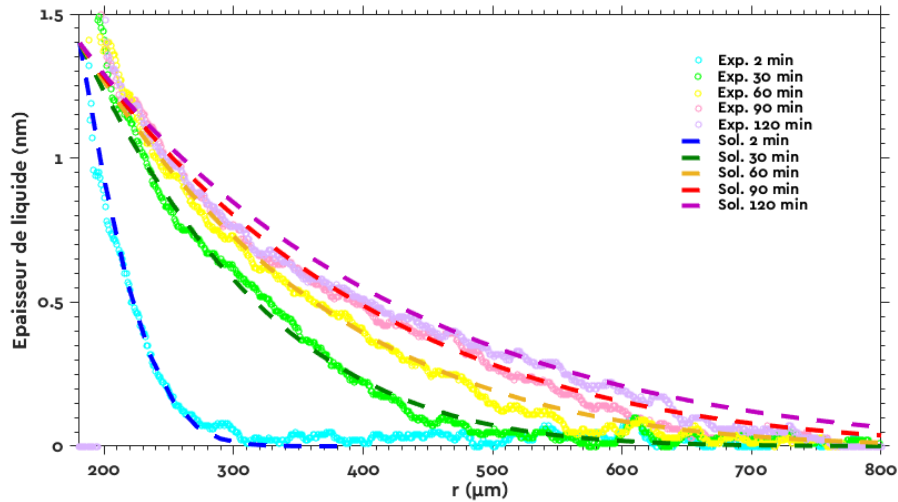


Figure III.11 : Profil radial d'épaisseur $b(r)$ dans un film précurseur de PBd (897 g/mol – RH 11% - SiO₂ 4.0 nm) à différents temps après le dépôt de la goutte comparés aux solutions de l'équation de diffusion en géométrie cylindrique, pour les mêmes temps adimensionnés.

Pour l'expérience présentée en Figure III.11, on trouve ainsi une valeur de $h_1 = 1.5 \pm 0.2 \text{ nm}$, et de $D = 9.5 \pm 0.5 \mu\text{m}^2/\text{s}$.

L'étalement du film précurseur du PBd suit donc une cinétique de diffusion, en géométrie cylindrique avec un coefficient de diffusion constant. Son évolution dans le temps est par conséquent entièrement caractérisée par un coefficient de diffusion D et une hauteur h_1

(constante également) au niveau de la goutte. Néanmoins, cette technique suppose d'avoir une excellente détermination de l'épaisseur, ce qui n'est pas toujours le cas (voir observation macroscopique en Figure III.2). Nous allons présenter dans les deux prochains paragraphes une technique plus simple, dans le cas où $h(r)$ est difficile à mesurer précisément.

v. Longueur du film précurseur

Le front du film précurseur étant diffus, la distance à laquelle se situe ce front par rapport au bord de la goutte dépend bien sûr du critère choisi arbitrairement sur son épaisseur. Nous donnons un exemple pour illustrer la mesure de la longueur du film précurseur en Figure III.12 : ainsi, nous commençons par choisir un seuil h_s arbitrairement. La longueur du film L_{film} sera la distance sur laquelle $h > h_s$. Pour chaque profil radial $h(r)$ mesuré en fonction du temps, nous cherchons la position du front r_f du point le plus éloigné de la goutte pour lequel le seuil choisi en épaisseur est atteint, c'est-à-dire $h(r_f) = h_s$. Pour déterminer la longueur du film définie comme $L_{film} = r_f - r_g$, il faut repérer le bord de la goutte et le r_g qui le caractérise. Pour cela, nous définissons un second seuil, à une épaisseur largement plus grande que celle des films de mouillage, typiquement 8 nm, et ainsi nous mesurons r_g de la même façon que nous avons mesuré r_f . Pour les PBd, nous mesurons un rayon du bord de la goutte r_g , quasi constant à partir de la deuxième mesure d'imagerie ellipso-métrique. La mesure de r_g est très peu sensible au seuil choisi, la pente de la goutte étant très élevée (On estime l'erreur commise sur la mesure de r_g à quelques μm). Nous mesurons ainsi L_{film} en fonction du temps. La position du front r_f et donc la valeur de L_{film} dépend bien sûr de la valeur de seuil h_s choisie.

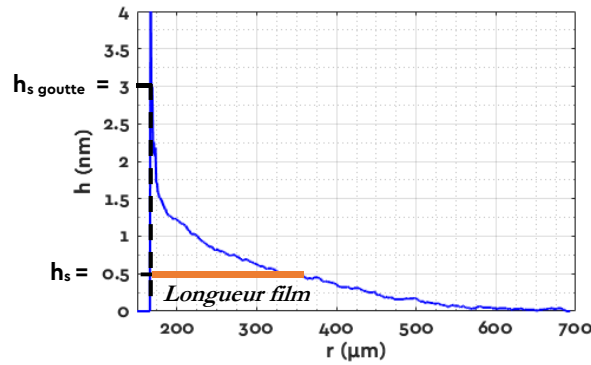


Figure III.12 : Détermination de la longueur du film à l'aide d'un seuil, ici choisi à 0.5 nm.

La Figure III.13-a présente l'évolution de L_{film} déduite des mesures présentées sur la Figure III.11 en fonction de la racine carrée du temps, pour plusieurs h_s . On observe une évolution quasi linéaire de L_{film} avec la racine du temps (au moins aux temps courts), donnée par l'équation (III.6). Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} ainsi défini dépend de h_s ce qui vient du fait que le front du film n'est pas une marche, il s'étale au fur et à mesure de son avancée.

$$L_{film} = \sqrt{D_{eff}(h_s) \cdot t} \quad (III.6)$$

C'est un résultat attendu lors d'un processus de diffusion tel que nous l'avons décrit, que ce soit en géométrie plane ou cylindrique. Pour illustrer cela, nous représentons en Figure III.13-b une partie des données présentées en Figure III.13-a qui ont été adimensionnées : L_{film} a été divisée par r_g , et t par le rapport r_g^2/D , D ayant été déterminé avec la méthode décrite dans le paragraphe précédent. On peut voir que les données expérimentales et la résolution numérique de l'équation de diffusion

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

concordent. Dans les deux cas, la longueur du film dépend du seuil choisi, comme observé en variables dimensionnées sur la Figure III.13-b.

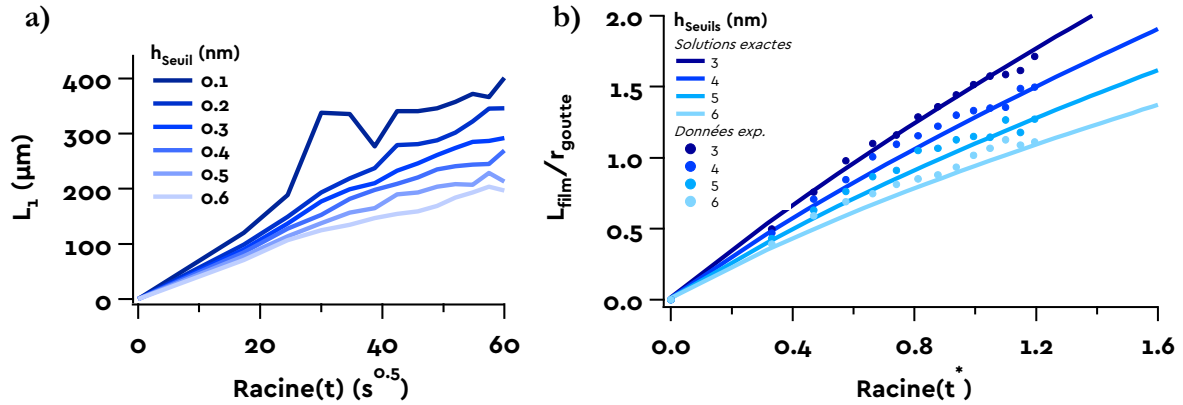


Figure III.13 : a) Longueur du film précurseur mesurée en fonction du seuil de détection choisi. PBd 897 g/mol. b) Longueur du film adimensionnée par le rayon de la goutte en fonction de la racine carrée du temps adimensionné. Les données expérimentales ont été adimensionnées en utilisant la valeur du coefficient de diffusion déterminé avec la méthode décrite sur la Figure III.10.

Il faut bien comprendre que les coefficients de diffusion effectifs $D_{\text{eff}}(h_s)$ ne sont pas comparables avec D . D_{eff} décrit la variation de la longueur du film précurseur en fonction du temps, alors que D décrit l'étalement du film précurseur sur toute son épaisseur. Il n'est donc pas pertinent de les comparer. Pour s'en convaincre, on représente en Figure III.14 les mesures de $D_{\text{eff}}(h_s)$ sur l'expérience d'écoulement du film précurseur de PBd de masse 897 g/mol présentée sur la Figure III.11 et la Figure III.13-a. D_{eff} varie entre 1 et 35 $\mu\text{m}^2/\text{s}$, alors qu'on a mesuré un D de 9.5 $\mu\text{m}^2/\text{s}$.

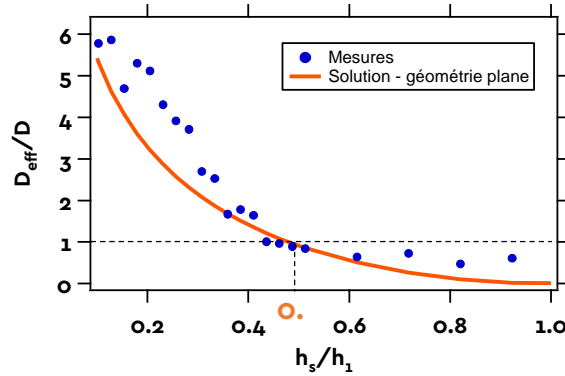


Figure III.14 : Variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de l'épaisseur du seuil de détection choisi.

Nous observons une évolution quasi-linéaire de la longueur du film avec la racine carrée du temps, dont la pente aux temps courts dépend du seuil choisi. Nous allons discuter plus précisément de la relation entre D_{eff} et D .

vi. Temps courts et diffusion plane

Lorsque l'on se place aux temps courts, le film précurseur n'a que très peu avancé, et par conséquent, son front est situé à un rayon proche de celui de la goutte. Ainsi, on a $r \sim r_g$ et il est possible de sortir le terme en r dans la dérivée partielle par rapport à r dans l'équation (III.1), ce qui nous permet de traiter le problème de la même façon qu'en géométrie plane (invariance par translation dans une direction) [71] pour laquelle l'équation de diffusion présente une solution analytique. En posant encore une fois $x = r - r_g$:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = D \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}, \quad h(x=0, t) = h_1, \quad h(x > 0, t=0) = 0 \quad (III.7)$$

Où D est un coefficient de diffusion, indépendant de h . Les conditions aux limites restent inchangées, l'hypothèse sur le rayon de la goutte constant n'est pas modifiée.

La solution de cette équation de diffusion, est :

$$h(x, t) = h_1 \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \quad (III.8)$$

Dans ce cas, il est possible de superposer les profils d'épaisseurs de liquide en tout temps sur une courbe maîtresse, en représentant l'épaisseur de film le long d'une ligne radiale non pas en fonction de r , mais en fonction de $u = (r - r_g).t^{1/2}$:

$$h(u) = h_1 \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{u}{2\sqrt{D}}\right)\right), \quad u = (r - r_{goutte})/\sqrt{t} \quad (III.9)$$

Afin d'établir le domaine de validité de l'approximation plane, nous comparons la solution plane à une série de solutions calculées numériquement en géométrie cylindrique pour des temps réduits comparables à ceux de nos expériences. Ces solutions sont représentées en variables réduites telle que définies par l'équation (III.10) sur la Figure III.15.

$$h^* = \frac{h}{h_1}, \quad r^* = \frac{r}{r_g}, \quad t^* = \frac{t \cdot D}{r_g^2}, \quad u^* = \frac{r^* - 1}{\sqrt{t^*}} = \frac{u}{\sqrt{D}} \quad (III.10)$$

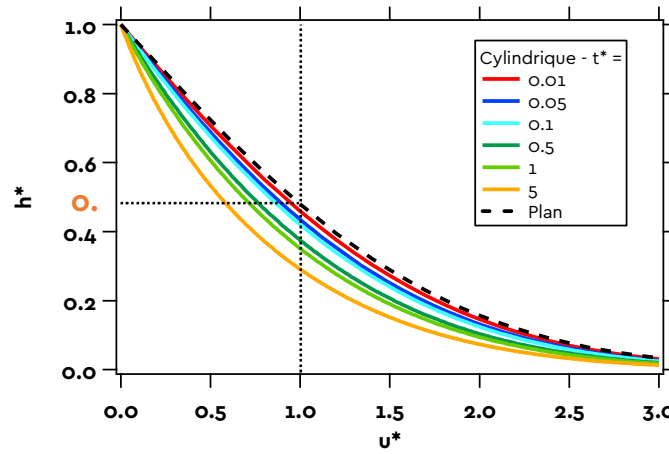


Figure III.15 : Solution de l'équation de diffusion en géométrie plane (III.7) et en géométrie cylindrique (III.1) (jaune) pour plusieurs temps réduit t^* .

Nous voyons sur la Figure III.15 qu'aux temps courts ($t^* = 0.01$, soit un temps « réel » de l'ordre de quelques minutes dans nos expériences avec les chaînes courtes de PBd), la courbe correspondant à la géométrie cylindrique se superpose avec la courbe prédite pour une géométrie plane. Dans cette gamme de t^* , le film est suffisamment court pour que l'hypothèse $r \ll r_g$ soit vérifiée : la géométrie cylindrique suit la même courbe $h^*(u^*)$ que la géométrie plane en prenant $D = 9,5 \mu\text{m}^2/\text{s}$ et $h_1 = 1,5 \text{ nm}$, mesurés sur la Figure III.11.

En revanche, aux t^* supérieurs à 0.1 (correspondant à une heure environ dans nos expériences avec le PBd de masse molaire de 897 g/mol) les courbes solutions de la diffusion en géométrie cylindrique s'éloignent significativement de la solution plane et ne semblent pas converger vers une allure asymptotique.

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

On représente sur la Figure III.16 les profils $h(u^*)$ expérimentaux correspondant à l'expérience présentée sur la Figure III.11, ainsi que les solutions numériques de l'équation de diffusion en géométrie cylindrique (équation (III.3)) en fonction de u^* , pour les mêmes temps réduits.

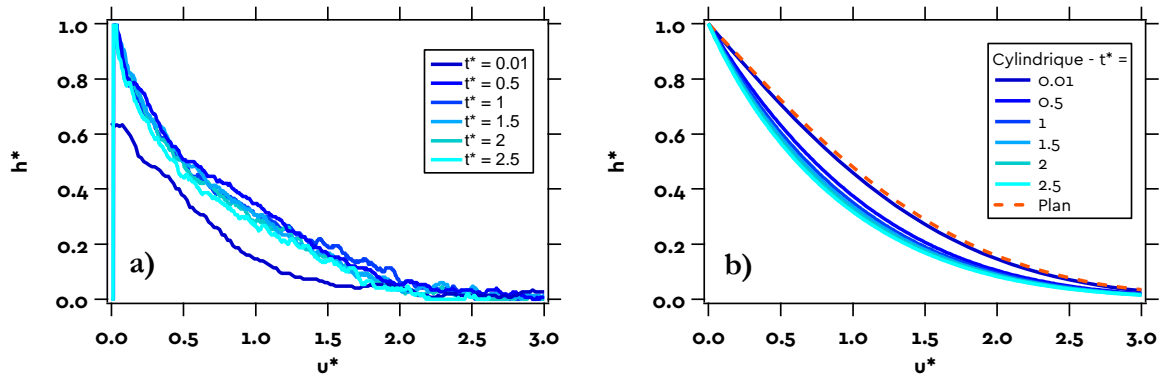


Figure III.16 : a) $h^*(u^*)$ expérimentaux sur les données présentées en Figure III.11 (PBd - 897 g/mol – RH 11% - SiO_2 4.0 nm). b) Solutions numériques de l'équation de diffusion en géométrie cylindrique (III.1) en fonction de u^* , pour les mêmes temps réduits.

Nous pouvons constater qu'à part à $t^* = 0.01$, les profils expérimentaux se superposent bien aux solutions exactes de l'équation (III.3).

Cependant, le profil $h(r)$ expérimental à $t^* = 0.01$ ne correspond pas à ce qui est prévu sur la Figure III.16-c. Même si l'approximation aux temps courts est pertinente, $h(u)$ ne correspond pas à la solution en géométrie plane, l'épaisseur est plus faible. Cet écart peut être causé par la résolution temporelle de l'expérience, de quelques minutes en imagerie ellipsométrique, ce qui fait que le t^* est précis à 0.03 près dans le cas de cette expérience. De plus, les conditions aux limites de l'équation de diffusion en géométrie plane (équation (III.7)), mais également en géométrie cylindrique (équation (III.3)) ne sont pas toujours respectées aux temps courts, la goutte n'étant quasi-immobile qu'à partir de la deuxième mesure, c'est-à-dire à $t^* \sim 0.1$ (voir Figure III.17). Ces deux erreurs sont négligeables dès que $t^* > 0.1$, ce qui est en accord avec ce que nous observons.

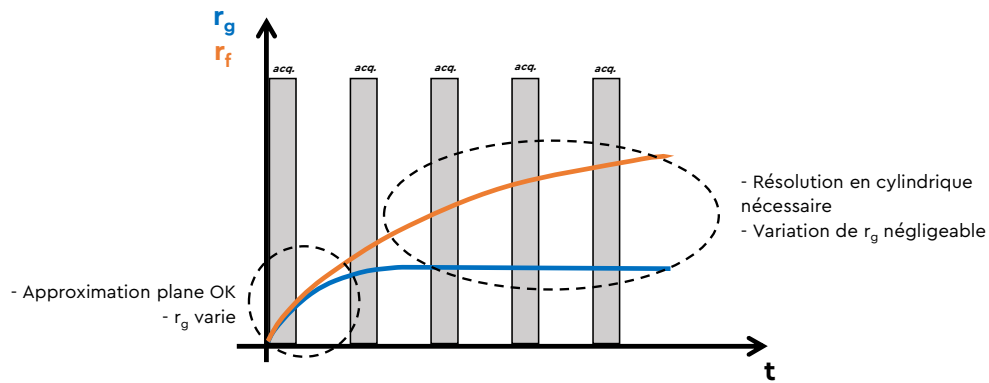


Figure III.17 : Schéma de l'évolution du rayon de la goutte r_g , et du rayon du front du film précurseur r_f comparés aux durées des acquisitions en imagerie ellipsométrique lors d'une expérience typique d'étalement d'une goutte microscopique de PBd.

On note que malgré le fait que $h(u)$ ne converge pas (voir Figure III.15) aux temps longs, les profils expérimentaux varient peu comme illustré sur la Figure III.16 entre deux t^* proches. Sur cette figure, t^* varie de 0.5 à 2.5 par pas constant de 0.5, alors que sur la Figure III.15 t^* varie de 0.5 à 5 par pas croissants. Cette « quasi-convergence » se fait sur une courbe différente de celle prévue par

la géométrie plane. Ajuster un modèle de type diffusion en géométrie plane sur les données expérimentales mesurées aux temps longs conduit donc à une mauvaise estimation du coefficient de diffusion et de la hauteur maximale du film précurseur. Cette erreur est visible sur la Figure III.18 qui présente l'ajustement réalisé sur la courbe prédite par une diffusion en géométrie cylindrique pour des valeurs de t^* grands avec le modèle de diffusion en géométrie plane. Décrire les données expérimentales par une courbe prédite pour une géométrie plane conduit à sous-estimer D , ainsi que h_1 . Ici on mesure, à $t^* = 2.5$, $D = 4.8 \mu\text{m}^2/\text{s}$ au lieu de $9.5 \mu\text{m}^2/\text{s}$, et $h_1 = 1.27 \text{ nm}$ au lieu de 1.5 nm .

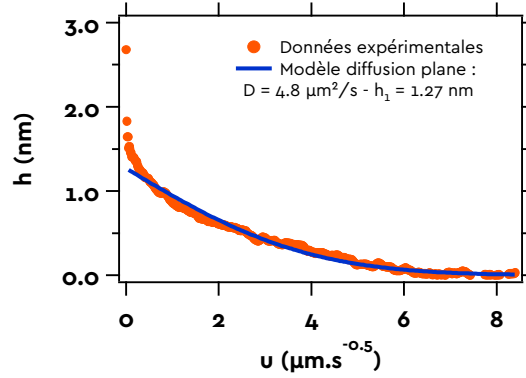


Figure III.18 : Détermination D pour un film précurseur de PBd par ajustement de la courbe de profil donnée par l'équation (III.9) adaptée à la géométrie plane, au profil expérimental à $t^* = 2.5$. Le traitement en géométrie cylindrique donne $D = 9.5 \mu\text{m}^2/\text{s}$ et $h_1 = 1.5 \text{ nm}$.

Le régime aux temps courts peut donc sembler inadapté à l'étude de la cinétique d'étalement des films précurseurs. Cependant on peut déduire D des coefficients de diffusion D_{eff} , liés à la pente de l'évolution de L^2 proche de l'origine, donc aux temps courts.

En effet, en partant de l'équation (III.8), on peut déterminer l'expression de D_{eff} en géométrie plane. La solution u_{hs} de l'équation $h(u) = h_s$ est par définition égale à $L(h_s)/t^{0.5}$. Comme on a aussi $L = (D_{eff}t)^{0.5}$, on en déduit l'expression de D_{eff} en géométrie plane, que l'on a représenté en Figure III.14 :

$$D_{eff} = u_{hs}^2 = 4D \cdot \left[\text{erf}^{-1} \left(1 - \frac{h_s}{h_1} \right) \right]^2 \quad (\text{III.11})$$

Nous voyons sur la Figure III.14 que l'évolution de $D_{eff}(h_s^*)$ mesurée sur les profils expérimentaux est très proche de celle qui est prévue par la diffusion en géométrie plane pour $h_s^* > 0.2$. Nous pouvons donc utiliser la mesure de $D_{eff}(h_s^*)$ pour déterminer D . Or, d'après (III.11), $D_{eff}(h_s)$ est égal à D pour la valeur particulière du seuil $h_s = 0.52$, ce qui est en accord avec la détermination graphique sur la Figure III.14. Lorsque $h_s^* < 0.2$, le front du précurseur est trop loin du bord de la goutte et le régime aux temps courts n'est plus valable. Cette remarque nous permettra de déterminer D en mesurant D_{eff} en prenant un seuil de $h_s \cong h_1/2$ lorsque les autres méthodes ne peuvent être mises en œuvre.

Nous retiendrons qu'aux temps courts, lorsque la longueur du film est petite devant le rayon de la goutte, la diffusion en géométrie cylindrique est équivalente à celle en géométrie plane. Cependant, dans le cas de l'étalement d'une goutte de PBd, pendant le temps durant lequel le film est court devant le rayon de la goutte, la solution classique de l'équation de diffusion ne correspond pas à l'expérience car la goutte s'étale encore. De plus, ce temps est du même ordre que la résolution temporelle du montage d'ellipsométrie ce qui pose souci pour observer correctement la dynamique

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

de ce régime. La description en géométrie plane aux temps courts reste cependant pertinente pour mesurer D à partir des mesures de $D_{\text{eff}}(h_s)$. Seule la détermination de h_1 reste délicate, il faut l'identifier à partir de l'évolution temporelle des profils de $h(r)$, en déterminant l'épaisseur minimale qui reste constante dans le temps.

In fine, la détermination de D et h_1 est plus précise aux temps longs, en traitant le problème en géométrie cylindrique, mais ce traitement n'est pas nécessairement pertinent lorsque la goutte n'est pas sphérique. Dans ce cas, une détermination de D à partir de l'évolution de $D_{\text{eff}}(h_s)$ peut donner de meilleurs résultats, même si la mesure de h_1 reste délicate.

vii. Cas des expériences macroscopiques

Comme nous l'avons précisé au début de cette partie (en page 57), nous pouvons visualiser les films précurseurs à l'aide de notre simple montage d'observation macroscopique. Cependant, nous ne connaissons pas la valeur du seuil h_s d'épaisseur que l'on visualise sur le montage macroscopique. Or, le front du film n'étant pas une marche nette mais un front diffusif, connaître une longueur sans l'épaisseur correspondante ne donne pas beaucoup d'informations. h_s dépend du contraste optique et donc *a priori* de l'épaisseur de la couche de silice e_{silice} .

Nous reportons en Figure III.19 les évolutions, les r_f^* en fonction de la racine du temps adimensionné tel que défini par l'équation (III.2) pour trois rayons de gouttes macroscopiques différents (1.3, 1.4 et 1.6 mm). L'expérience a été menée sous 97% d'humidité relative à des épaisseurs de silice différentes. On observe, à même épaisseur de silice, peu d'écart entre les trois courbes expérimentales obtenues pour des rayons de goutte différents déposées sur une couche de 50 nm de silice.

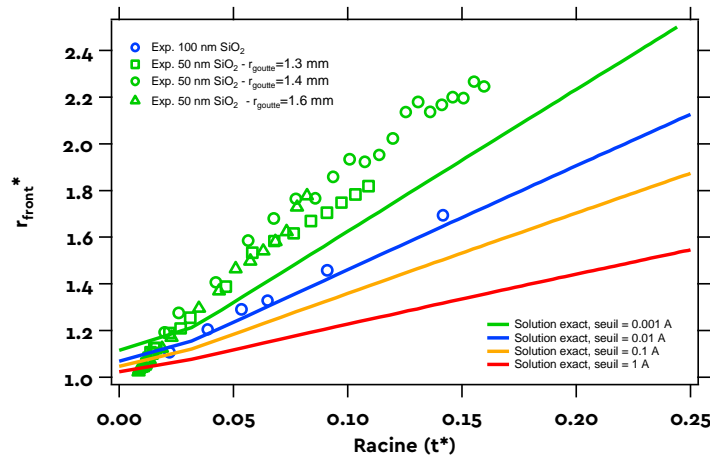


Figure III.19 : Evolution de la longueur adimensionnée des films précurseurs observés au-devant de gouttes macroscopiques, en fonction du volume de la goutte et de l'épaisseur de la couche de silice au-dessus du silicium.

Nous cherchons à déterminer le h_s correspondant au front du précurseur observé. Pour cela, nous faisons l'hypothèse que le coefficient de diffusion D et la hauteur h_1 sont identiques à ceux déterminés à partir des expériences d'imagerie ellipsométrique et nous ajustons nos données au modèle avec h_s comme paramètre ajustable.

Remarque : L'hypothèse sur D et h_1 est forte mais est *a priori* vérifiée d'après les mesures faites en ellipsométrie pour des volumes de goutte variant de 0.1 à quelques nL et qui sont présentées sur la Figure III.27 et la Figure III.30. Ces résultats permettent de penser que h_1 et D varieraient peu avec le volume de la goutte.

Les meilleures descriptions prédites par le modèle de diffusion cylindrique sont comparées aux données expérimentales sur la Figure III.19. La correspondance est plutôt bonne pour l'étalement de PBd réalisé sur 100 nm de silice en prenant $h_s = 0.01$ angström. Pour les étalements sur 50 nm de silice, la meilleure description est obtenue pour un seuil plus faible de 0.001 angström. Ces épaisseurs sont extrêmement faibles et ne nous semblent pas raisonnables. Il faudrait calculer très précisément toute l'optique (en tenant compte de la légère polarisation due à la boîte en plexiglass) pour pouvoir compléter cette interprétation.

Par ailleurs, il est également possible que l'hypothèse réalisée sur les coefficients de diffusion considérés égaux à ceux mesurés sur les gouttes microscopiques (\sim nL) soit fausse pour des gouttes plus grosse (\sim μ L).

L'analyse des films précurseurs s'écoulant devant les gouttes millimétriques à l'aide de notre montage d'observation macroscopique est plus délicate que l'analyse des films observés en ellipsométrie, car nous n'avons pas directement accès aux épaisseurs de liquide.

viii. Cas des chaînes de PS

Un écoulement de PS à 80°C est représenté en Figure III.20. Nous pouvons remarquer ici que lors de l'écoulement du polystyrène de 920 g/mol, l'avancée du film précurseur est relativement lente (voir Figure III.20, où pour un h_s de 2 Å, $L_{\text{film}} = 100$ μ m pour $r_g = 200$ μ m à $t = 3$ h). En ajustant le modèle de diffusion en géométrie cylindrique sur les mesures de $h(t)$ à r/r_g constant. On trouve que $D = 0.69 \pm 0.05$ $\mu\text{m}^2/\text{s}$, $h_1 = 0.69 \pm 0.1$ nm.

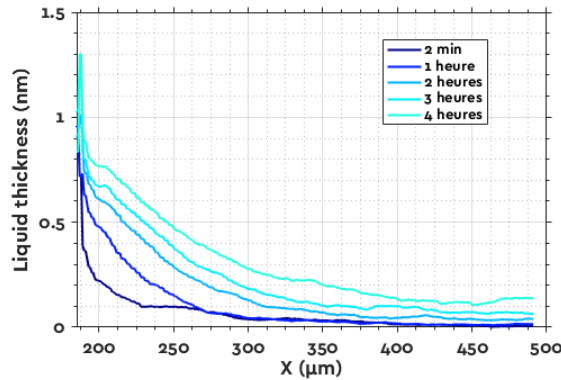


Figure III.20 : Profils $h(r,t)$ d'un film précurseur de PS (920 g/mol – RH 11% – SiO_2 3.8 nm – 80°C).

Nous déterminons D sur la même expérience en mesurant D_{eff} pour $h_s = h_1/2$ (voir paragraphe III.1.B.vi). Nous déterminons h_1 à l'œil nu sur la Figure III.20 : l'épaisseur minimale qui ne varie pas est $h_1 = 0.8$ nm, ce qui est proche de ce qui a été mesuré précédemment sur le PBd. Nous présentons donc en Figure III.21 l'évolution de $L_{\text{film}}(h_1/2)$ en fonction de $t^{1/2}$. En reproduisant la méthode sur plusieurs rayons, la goutte n'étant pas exactement circulaire, on trouve que $D = 0.74 \pm 0.1$ $\mu\text{m}^2/\text{s}$, ce qui est en bon accord avec la méthode de détermination précédente.

Les films précurseurs de PS s'étalent donc en suivant une loi de diffusion dont le coefficient de diffusion est constant sur toute l'épaisseur du film.

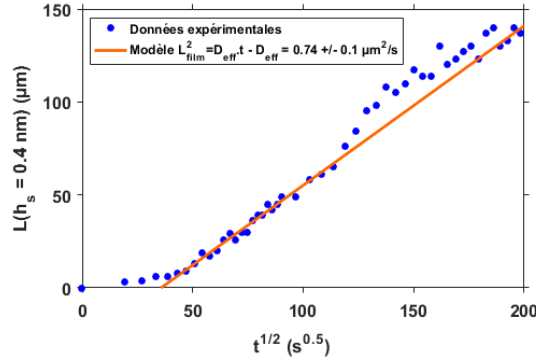


Figure III.21 : PS (1000 g/mol – RH 11% - SiO₂ 3.8 nm – 80°C). Evolution de la L_{film} selon $t^{1/2}$ avec $h_s = 0.4$ nm. L'ajustement donne $D_{eff} = 0.74 \pm 0.1 \mu m^2/s$.

ix. Cas du PDMS

Les films précurseurs observés au-devant des gouttes de PDMS sont différents de ceux formés par les chaînes de PBd et PS. En effet, nous avons vu sur la Figure III.4.c la présence d'une marche. Celle-ci est complètement incompatible avec un processus de diffusion pour lequel le coefficient de diffusion ne dépend pas de l'épaisseur du film.

Nous représentons en Figure III.22-a un essai d'adimensionnement de $h(t)$ pour un film précurseur de PDMS de 39300 g/mol à $r = 390 \mu m$, r_g de l'ordre 200 μm . Le rayon de la goutte r_g n'est pas constant (contrairement au PBd) et son évolution est représentée en Figure III.22.b.

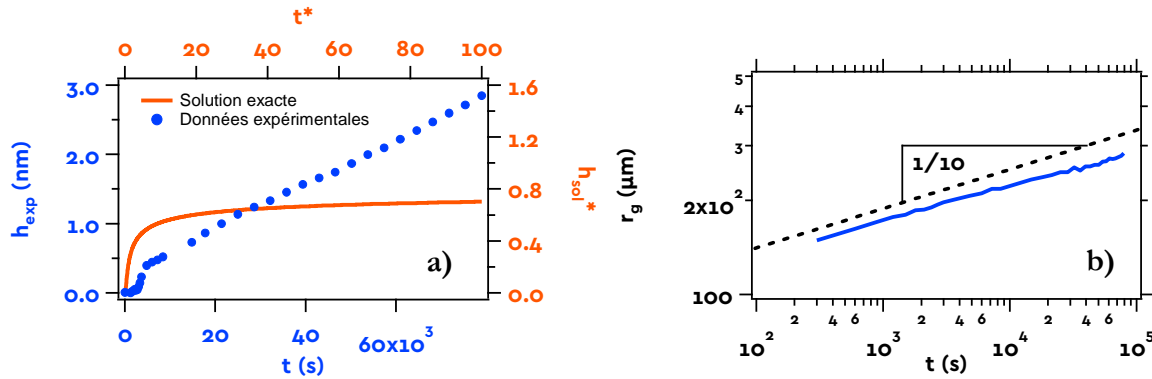


Figure III.22 : Goutte de PDMS (39300 g/mol – RH 11% - SiO₂ 2.3 nm – 20°C) a) $h(t)$ expérimentaux pour $r=391 \mu m$ et solution adimensionnée $h^*(t^*)$ en diffusion cylindrique pour $r/r_g = 1,8$. b) Rayon de la goutte en fonction du temps.

L'ajustement présenté sur la Figure III.22-a ne fonctionne pas. Rapidement, l'épaisseur varie linéairement avec le temps, ce qui n'est pas compatible avec un processus de diffusion. Cela peut être attribué au fait que la goutte de PDMS continue de s'étaler, contrairement aux gouttes de PBd ou PS dont le rayon ne varie que peu pendant l'expérience en imagerie ellipsométrique. Par conséquent, on ne peut pas considérer r_g comme constant tout au long de l'écoulement, les conditions aux limites de l'équation (III.3) ne sont pas respectées.

Afin d'avoir une idée de la cinétique d'étalement des chaînes de PDMS dans le film précurseur, nous représentons en Figure III.23 l'évolution de $h(r,t)$ avec le temps.

Nous constatons que les profils $h(u)$ présentés sur la Figure III.24-a semblent presque se superposer. Cependant, la superposition n'est pas aussi bonne que pour les chaînes de PBd (voir la Figure III.16 pour comparaison). On note également qu'aux temps courts, l'épaisseur mesurée est supérieure à celle mesurée aux temps longs, ce qui est l'inverse de ce qui est observé sur les profils d'épaisseur du PBd.

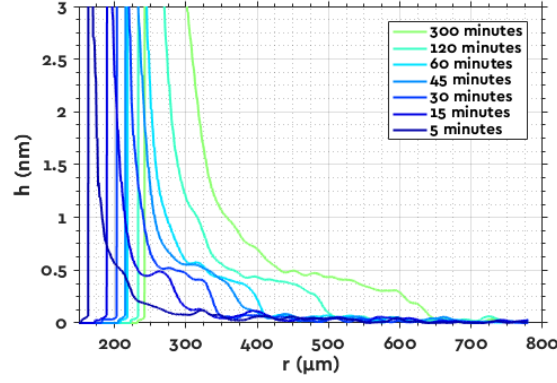


Figure III.23 : Profil radial d'épaisseur $h(r)$ d'un film précurseur de PDMS (39300 g/mol – RH 11% - SiO_2 2.3 nm – 20°C).

On trace en Figure III.24-b les mêmes profils que sur la Figure III.24-a, mais sans tenir compte de la variation du rayon de la goutte. Au-dessus de la marche, aucune des épaisseurs ne se superpose car on néglige le mouvement du coin de la goutte. Par contre, nous voyons que toutes les marches se superposent relativement bien. Ces deux représentations « encadrent » la situation réelle.

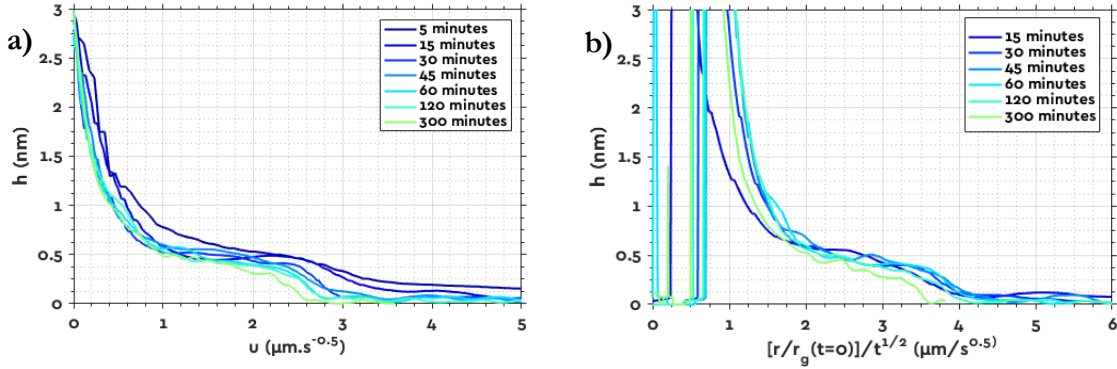


Figure III.24 : PDMS (39300 g/mol – RH 11% - SiO_2 2.3 nm – 20°C), épaisseurs h du film précurseur en fonction de u (a) et de $[r/r_g(t=0)]/t^{1/2}$ (b) pour plusieurs valeurs de t .

On représente en Figure III.25 la distance du front du film par rapport au bord de la goutte au temps initial $L_{film}' = r_f - r_g(t=0)$, en fonction de la racine carrée du temps pour du PDMS pour plusieurs seuils de détection, dont les valeurs sont choisies dans la gamme expérimentale correspondant à la marche. On obtient une variation linéaire de L_{film}' avec $t^{1/2}$, donc $L_{film}' = (D_{eff} \cdot t)^{1/2}$, où D_{eff} est un coefficient de diffusion effectif. Il ne dépend pas du seuil h_s choisi, tant que h_s est une épaisseur atteinte par le front du film précurseur. Les mesures de $L_{film} = r_f(t) - r_g(t)$ prenant en compte le mouvement du coin de la goutte montrent l'incertitude sur la mesure de D_{eff} .

Nous pouvons par conséquent en déduire un coefficient de diffusion effectif D_{eff} , différent de celui défini par l'équation (III.8), mais plutôt lié directement à l'évolution de $r_f - r_g(t=0)$. Nous trouvons $D_{eff} = 22 \pm 2 \mu\text{m}^2/\text{s}$ pour le PDMS de masse molaire 39300 g/mol et $D_{eff} = 15 \pm 1 \mu\text{m}^2/\text{s}$ pour le PDMS de masse molaire 80600 g/mol.

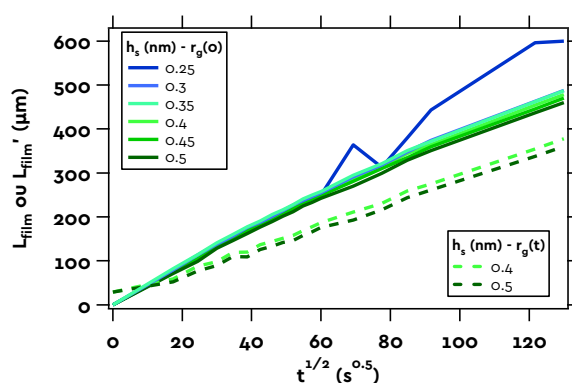


Figure III.25 : PDMS (39300 g/mol – RH 11% - SiO₂ 2.3 nm – 20°C), longueur du film précurseur mesurée en fonction du seuil de détection choisi et de la prise en compte ou non de l'avancée du coin de la goutte.

Contrairement au PBd et au PS, les films précurseurs de PDMS suivent une loi de diffusion à coefficient de diffusion non constant, dépendant de l'épaisseur, donnant lieu à une forme en marche abrupte à l'extrémité du film précurseur (voir paragraphe III.1.B.iii). On peut définir une longueur pour ce film, mesurée comme la distance entre la position de la marche et le rayon initial de la goutte. Cette longueur obéit à une loi de diffusion avec un coefficient de diffusion effectif D_{eff} .

Nous allons maintenant étudier l'effet des divers paramètres de l'expérience (M_n , RH, e_{SiO_2} , V_g) sur les épaisseurs h_1 et les coefficients de diffusion D des films précurseurs de PBd, mesurés en géométrie cylindrique.

C. Variation de h_1 avec la physico-chimie du système

Nous allons dans cette section commenter l'effet des différents paramètres du mouillage sur h_1 , que nous appellerons également « épaisseur du précurseur ».

Comme nous en avons discuté au préalable en page 58, l'épaisseur des films précurseurs de PBd reste du même ordre de grandeur lorsque l'on fait varier la masse des chaînes étudiées. À l'aide de l'analyse de l'équation de diffusion, nous sommes maintenant en mesure de caractériser les films précurseurs formés par les chaînes de PBd par leur épaisseur maximale h_1 mesurée au bord de la goutte.

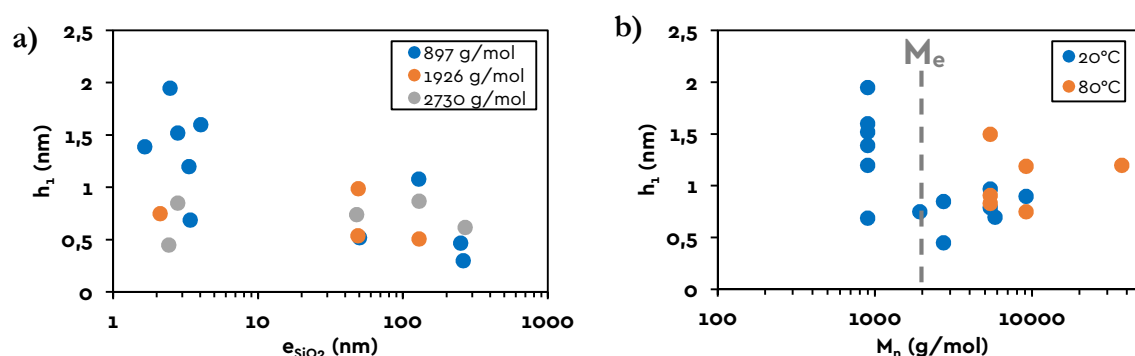


Figure III.26 : a) Epaisseur du film précurseur h_1 pour $M_n = 897, 1926$ et 2730 g/mol en fonction de e_{SiO_2} à 20°C. b) h_1 en fonction de M_n pour $e_{\text{SiO}_2} = 3$ nm à 20°C et 80°C.

On reporte sur la Figure III.26 les épaisseurs des films précurseurs de PBd en fonction de la masse des chaînes et de l'épaisseur de la couche de silice. Nous ne voyons pas d'effet significatif, si ce

n'est une plus forte dispersion des mesures pour les chaînes de petite masse (897 g/mol) et les petites épaisseurs de silice (2 à 4 nm).

De même, on représente en Figure III.27 la variation de h_1 en fonction de la taille de la goutte observée en imagerie ellipsométrique. Encore une fois, nous observons que cette épaisseur est indépendante de r_g . Nous pouvons voir une nouvelle fois que la dispersion des résultats est plus élevée sur les chaînes courtes (897 g/mol) que sur les autres

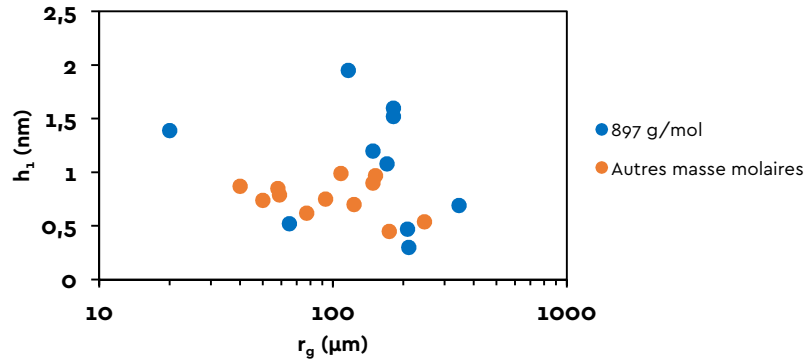


Figure III.27 : Epaisseur du film précurseur de PBd h_1 en fonction du rayon de la goutte à l'équilibre à 20°C. Toutes les masses molaires de PBd, et toutes les épaisseurs de silice sont représentées.

Nous pouvons remarquer que la hauteur du précurseur ne dépend pas de la masse des chaînes de polymère, ni de l'épaisseur de la couche de silice à la surface des wafers de silicium, excepté pour les chaînes les plus courtes sur les wafers de silicium classique, recouvert d'une couche de silice de l'ordre de 3 nm, pour lesquels on observe une dispersion plus grande des mesures.

D. Variation de D avec la physico-chimie du système

i. Effet de la masse molaire des chaînes de PBd et de la température

Nous avons mesuré les coefficients de diffusion liés aux avancées des films précurseurs de polybutadiène en fonction de la masse molaire des chaînes. Ceux-ci sont représentés sur la Figure III.28 en fonction de la masse des chaînes en a) et en fonction de l'inverse de la viscosité en b). En c), nous avons représenté la variation du produit $D \cdot \eta_{\text{volume}}$ en fonction de la masse molaire, où η_{volume} est la viscosité macroscopique mesurée dans le paragraphe II.1.A.iv.

Nous voyons que D diminue lorsque la taille des chaînes augmente et augmente avec la température.

A 20°C, il est particulièrement remarquable sur la Figure III.28-c que le produit $D \cdot \eta_{\text{volume}}$ varie en M_n . Or, lorsque $M_n > M_e$, d'après la Figure II.7 $\eta_{\text{volume}} \sim M_n^{3.4}$, ce qui semble se vérifier sur la sur la Figure III.28-a où D varierait en $M_n^{-2.4}$. Lorsque $M_n < M_e$, D semble varier en M_n^{-1} . Ces tendances nécessitent néanmoins d'être confirmées sur un plus grand nombre de masses molaires. Sur la Figure III.28-b, nous voyons que $D \sim \eta_{\text{volume}}^{-0.7}$, ce qui est cohérent avec les observations précédentes.

A 80°C, la variation de D avec M_n semble différente de celle observée à 20°C. En effet, nous pouvons voir sur la Figure III.28-a que $D \sim M_n^{-1}$.

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

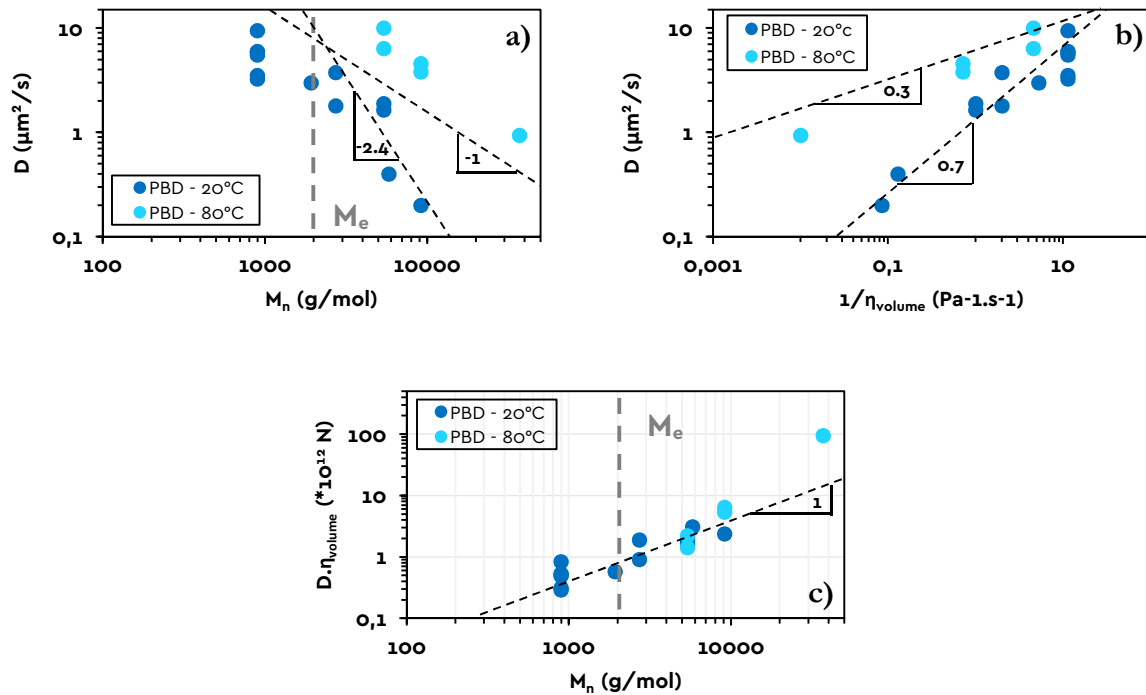


Figure III.28 : Coefficient de diffusion D en fonction de la longueur des chaînes de PBd. Les droites tracées sont des guides pour les yeux.

ii. Effet de l'épaisseur de la couche de silice

Nous avons mesuré le coefficient de diffusion D en fonction de l'épaisseur de silice e_{silice} pour plusieurs masses molaires de PBd. Les résultats sont reportés sur la Figure III.29. On observe qu'une variation de e_{silice} ne modifie pas significativement la valeur de D .

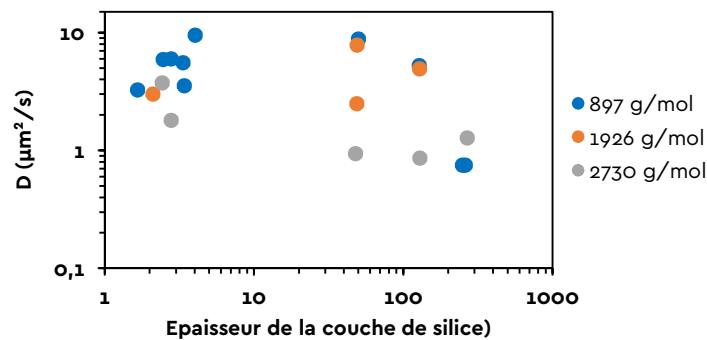


Figure III.29 : Influence de l'épaisseur de silice sur la cinétique d'avancée des films précurseurs pour plusieurs masses de PBd.

L'épaisseur de la couche de silice a un effet négligeable sur la dynamique du film précurseur.

iii. Effet du volume

On représente sur la Figure III.30 les coefficients de diffusion en fonction du rayon de la goutte déposée, afin d'observer l'effet du volume de liquide. Nous observons que le volume de polymère déposé n'a pas d'influence sur la cinétique d'avancée du film précurseur lors des expériences d'imagerie ellipsométrique.

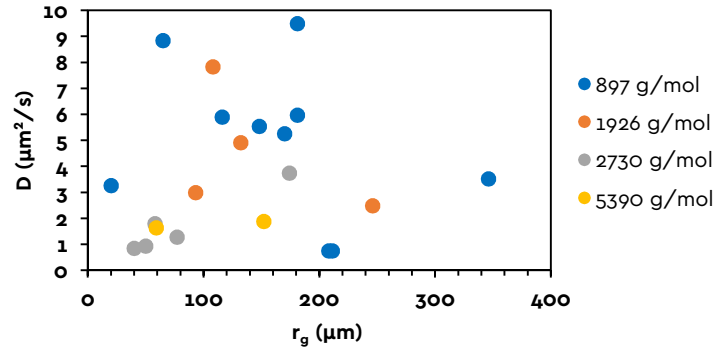


Figure III.30 : Coefficients de diffusion D liés à l'étalement du film précurseur en fonction du rayon r_g de la goutte de PBd déposée pour plusieurs masses molaires (RH 11% - SiO_2 3 nm – 20°C).

Par ailleurs, nous n'observons pas non plus d'effet significatif de l'humidité relative de l'atmosphère. L'effet de ces paramètres est non significatif face à la dispersion des mesures.

D est indépendant du rayon de la goutte, et donc du volume de la goutte.

Nous retiendrons que D est indépendant des paramètres physico-chimiques du système, excepté de la longueur des chaînes et de la température.

E. Instabilité précurseur

Au bout de plusieurs heures d'étalement, nous constatons que les films précurseurs formés par les chaînes les plus courtes - de 897 g/mol et de 1926 g/mol - peuvent finir par devenir instables et présenter des plots, comme on peut le voir sur la figure suivante. Cela n'est pas observé de manière systématique. Ces instabilités ont une épaisseur comprise entre 3 et 4 nm, et ont un diamètre de quelques dizaines de μm .

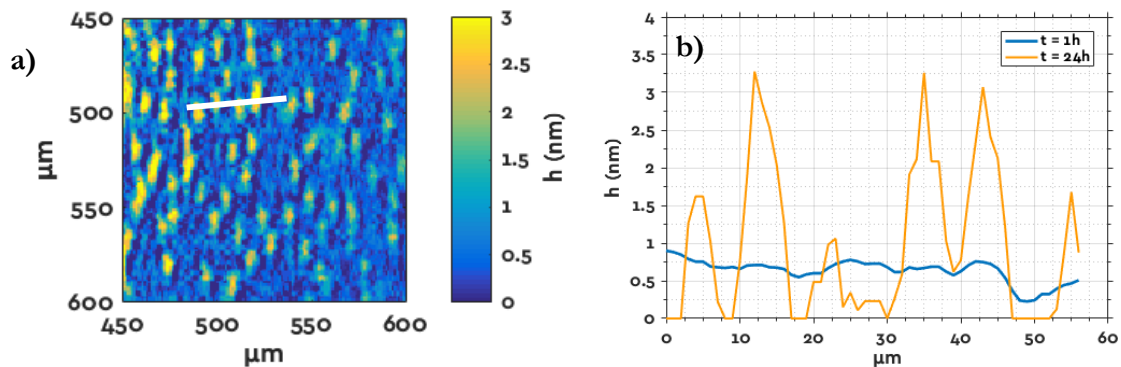


Figure III.31 : a) Instabilités observées sur un film précurseur de PBd (1926 g/mol – RH 11% - SiO_2 3.3 nm) 4 heures après le dépôt. b) Profils d'épaisseurs le long de la ligne blanche dessinée sur a), avant ($t = 1\text{h}$) et après ($t = 24\text{h}$) l'apparition d'une instabilité faisant apparaître des bosses de hauteur de 3 nm.

Le film précurseur des PBd de faible masse molaire est sujet à des instabilités après quelques heures d'étalement. Ce ne sont pas les seules instabilités pouvant être observées sur les films de mouillage. En effet nous observons un 3^e objet, très instable, que nous appelons film secondaire qui apparaît dans le raccord entre la goutte et le film précurseur. Nous allons étudier ses principales caractéristiques dans la partie suivante.

2. Films secondaires

Comme nous l'avons expliqué dans la sous partie I.1.E, la structure des films de mouillage peut être plus complexe que celle d'un simple film précurseur. C'est d'ailleurs ce qui est observé par ellipsométrie sur le polybutadiène la plupart du temps : au bout de quelques minutes, une surépaisseur apparaît entre la goutte et le profil diffusif mesuré en partie III.1, visible sur la Figure III.32 : c'est un film secondaire.

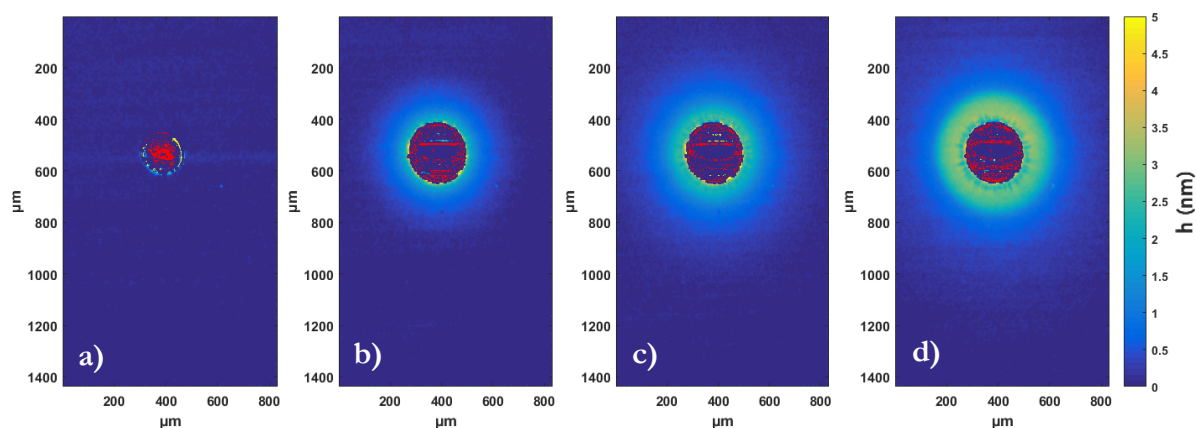


Figure III.32 : Imagerie ellipsométrique de dépôts de PBd (897 g/mol – RH 11% - SiO₂ 4.0 nm – 20°C). Deux films de mouillage sont visibles, le film précurseur qui apparaît en premier au-devant de la goutte, d'une épaisseur de l'ordre de 1 nm, et le film secondaire, apparaissant plus tard au niveau du coin de la goutte, d'une épaisseur de 3 nm. a) Juste après le dépôt. b) $t = 20$ minutes. c) $t = 60$ minutes. d) $t = 180$ minutes.

Nous définissons les films secondaires comme des raccords atypiques entre la goutte et le film précurseur. Ils sont plus épais que ces derniers. De plus, ils peuvent être d'épaisseur uniforme ou présenter un gradient d'épaisseur. Enfin, aux temps longs, leur texture initialement lisse peut se déstabiliser et prendre des formes variées, telles que des bourrelets, des digitations ou des plots.

Il est important de préciser que lorsque l'on se place suffisamment loin de ce film secondaire ($> 50 \mu\text{m}$, au-devant du front du secondaire), l'avancée du film précurseur continue de suivre une loi de diffusion. Par exemple, la Figure III.10 présente l'évolution de l'épaisseur de liquide au niveau du film précurseur pour une expérience où un film secondaire est présent.

A noter que, comme les films précurseurs, les films secondaires sont également visibles avec notre montage d'observation macroscopique, comme en témoigne la Figure III.33.

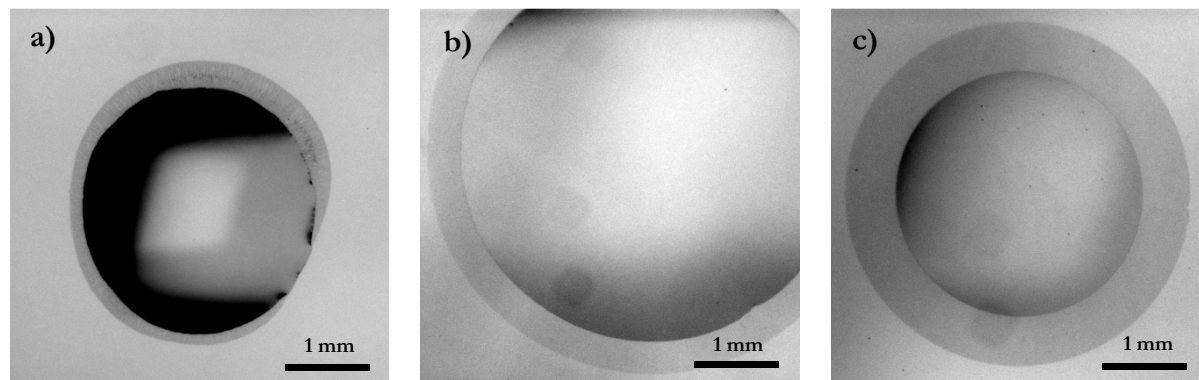


Figure III.33 : Gouttes macroscopiques de PBd entourées de leur film secondaire sur des wafers de silicium dont la couche de silice a une épaisseur de 50 nm sous 97% d'humidité relative. a) PBd 897 g/mol. b) PBd 1926 g/mol. c) PBd 2730 g/mol

A. Conditions d'observation

Nous avons observé des films secondaires uniquement sur les écoulements de polybutadiène, que les chaînes soient enchevêtrées ou non. Comme nous l'avons décrit en section I.1.E, ils ont déjà été observés, notamment sur des PDMS enchevêtrés, à partir d'une masse de 30 000 g/mol [26]. Nous ne l'avons pas observé avec nos échantillons de PDMS pourtant à 39 300 g/mol et à 80 600 g/mol, donc une masse molaire supérieure à la masse entre enchevêtrement du PDMS.

Comme en atteste la Figure III.1 sur laquelle nous n'observons qu'un film précurseur, les films secondaires ne sont pas observés de manière systématique à conditions expérimentales constantes (c'est-à-dire à même masse molaire de PBd, humidité relative et épaisseur de silice), que ce soit lors des observations macroscopiques ou ellipsométriques. Les conditions d'apparition restent peu reproductibles et peu claires mais nous avons pu identifier quelques facteurs clés associés à leur apparition.

i. Vitesse de la ligne de contact

Tout d'abord, ces films apparaissent lorsque la vitesse du bord de la goutte V (qui diminue au cours de l'étalement) atteint quelques $\mu\text{m/s}$. En pratique, la ligne de contact entre la goutte et le film est à l'arrêt au bout de 5 minutes lorsque les gouttes sont microscopiques (observations ellipsométriques), cette condition est donc remplie dans la majorité des mesures réalisées par ellipsométrie. En revanche, pour les gouttes ayant un rayon de l'ordre du mm (observations macroscopiques), la goutte s'étale pendant un temps qui varie de quelques minutes à quelques heures pour les chaînes les plus longues. On observe que le film secondaire apparaît juste avant que la goutte ne s'arrête, lorsque la ligne de contact a atteint une vitesse de l'ordre du $\mu\text{m/s}$.

ii. Volume de la goutte

Le volume de liquide déposé joue un rôle important sur la formation du film secondaire. Son effet est très visible lors des expériences d'imagerie ellipsométrique. Réduire le volume de liquide déposé, ce qui équivaut à diminuer le rayon des gouttes, favorise la formation d'un film secondaire, comme l'illustre la Figure III.34

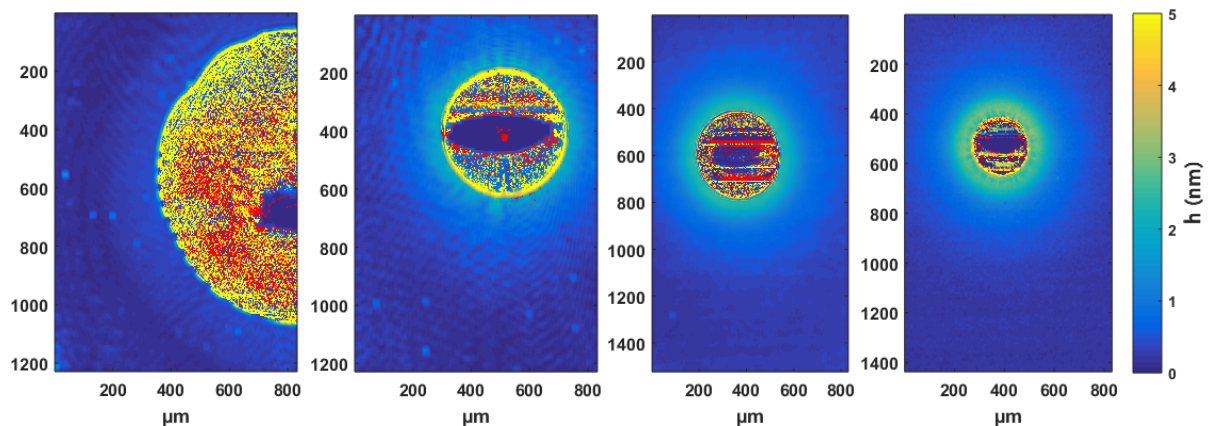


Figure III.34 : PBd (897 g/mol – RH 11% - SiO_2 3 nm – 20°C) à $t = 100$ minutes. De gauche à droite, le volume déposé est décroissant : la formation de film secondaire est favorisée par la diminution du volume.

Cette figure présente l'écoulement de PBd de 897 g/mol sous 11% d'humidité relative. On observe des films secondaires pour des gouttes ayant un rayon inférieur à 200 μm en ellipsométrie, mais pas lorsque la goutte est plus grande, même si elle est à l'arrêt. Bien entendu, on n'en observe pas non plus sur les gouttes plus grosses lors des expériences d'observation macroscopique dans les mêmes conditions d'humidité.

iii. Humidité relative

Nous avons remarqué un rôle important de l'humidité relative de l'atmosphère sur la formation du film secondaire. Une augmentation de cette dernière favorise la formation du secondaire. Ainsi, pour des humidités relatives importantes, il est possible d'observer des films secondaires pour des gouttes de plus d'1 mm de rayon, comme le montre la Figure III.35.

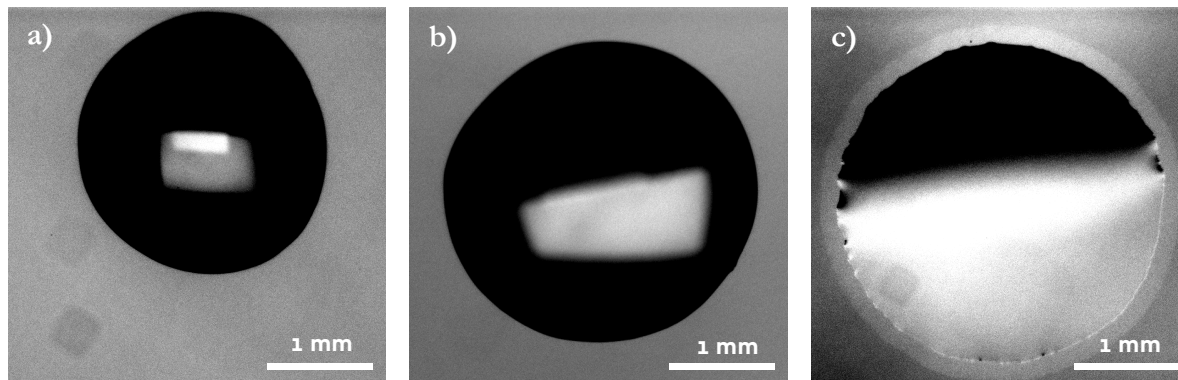


Figure III.35 : Gouttes macroscopiques de PBd (1926 g/mol - SiO_2 100 nm - 20°C). a) RH 11%. b) RH 43%. c) RH 97%, un film secondaire est visible (teinte plus claire) autour de la goutte. La couche de silice a une épaisseur différente de celle présentée en Figure III.33, d'où l'observation d'une teinte claire par rapport au reste du wafer.

Nous traçons en Figure III.36 un diagramme reportant l'effet de l'humidité et du volume de la goutte sur nos observations de films secondaires lors d'étalement de PBd de masse molaire 900 g/mol sur des wafers recouverts d'une épaisseur de silice e_{SiO_2} d'environ 3 nm. Il est difficile d'en tirer une tendance claire, pour cela, d'autres expériences à grands volumes et à RH élevés seraient nécessaires.

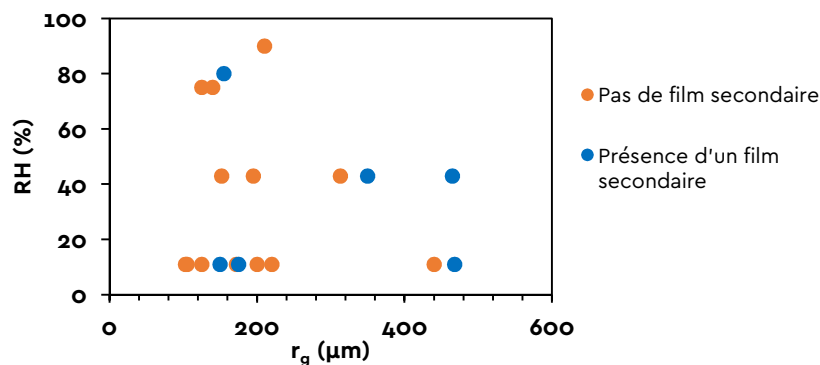


Figure III.36 : Effet de l'humidité relative RH et du rayon r_g de la goutte déposée sur la formation du film secondaire. (PBd - 897 g/mol - SiO_2 3 nm - 20°C).

iv. Epaisseur de silice

Nous observons qu'à volume de goutte déposée équivalent, la formation du film secondaire est défavorisée lorsque l'on accroît l'épaisseur de la couche de silice, c'est-à-dire en allant de gauche à droite sur la Figure III.37.

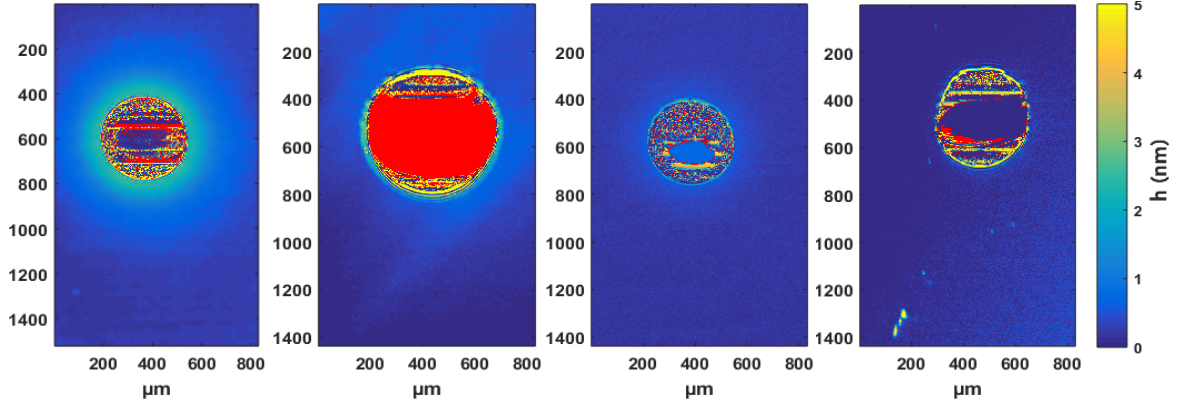


Figure III.37 : PBd (897 g/mol - RH 11% - 20°C), $t = 100$ minutes. Les volumes déposés sont proches. e_{SiO_2} , de gauche à droite : 3 nm, 50 nm, 100 nm et 250 nm. La formation d'un film secondaire est défavorisée lorsque l'on augmente l'épaisseur de silice.

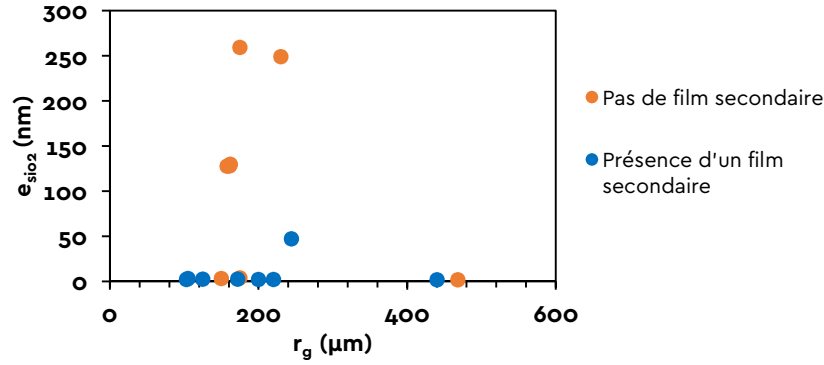


Figure III.38 : Effet de l'épaisseur de silice e_{SiO_2} et du rayon r_g de la goutte déposée sur la formation du film secondaire. (PBd - 897 g/mol - RH 11% - 20°C).

Nous traçons sur la Figure III.38 un diagramme rapportant l'effet l'épaisseur de silice e_{SiO_2} et du rayon r_g de la goutte sur nos observations de films secondaires lors d'étalement de PBd de masse molaire 900 g/mol sous 11% d'humidité relative. L'accroissement de l'épaisseur de la couche de silice semble bien défavoriser la formation du film précurseur.

v. Masse molaire des chaînes de PBd

La masse molaire des chaînes a également une influence sur la formation des films secondaires. Par exemple, pour des chaînes de masse molaire supérieure à 5800 g/mol et à température ambiante, nous n'avons pas observé de film secondaire durant la durée typique d'une expérience, c'est-à-dire au maximum 48 heures.

vi. Température

Enfin, la température a également un rôle dans la formation du film secondaire. En effet, augmenter la température favorise la formation de ce film. Nous pouvons voir sur la Figure III.39 que pour le PBd de masse molaire 37120 g/mol, nous n'observons qu'un film précurseur à température ambiante, alors qu'à 80°C, le film précurseur de 1 nm est accompagné par un secondaire très épais de l'ordre de 10 nm.

Notons que les effets de masse molaire et de température sur l'apparition du film secondaire ne peuvent pas être ramenés à un simple effet de viscosité. Nous observons un film secondaire sur du PBd de masse molaire 27 000 g/mol à 80°C, dont la viscosité est de l'ordre de 100 Pa.s, alors qu'à

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

20°C, nous n'observons pas de film secondaire pour les masses supérieures à 5800 g/mol qui ont une viscosité supérieure à 1 Pa.s.

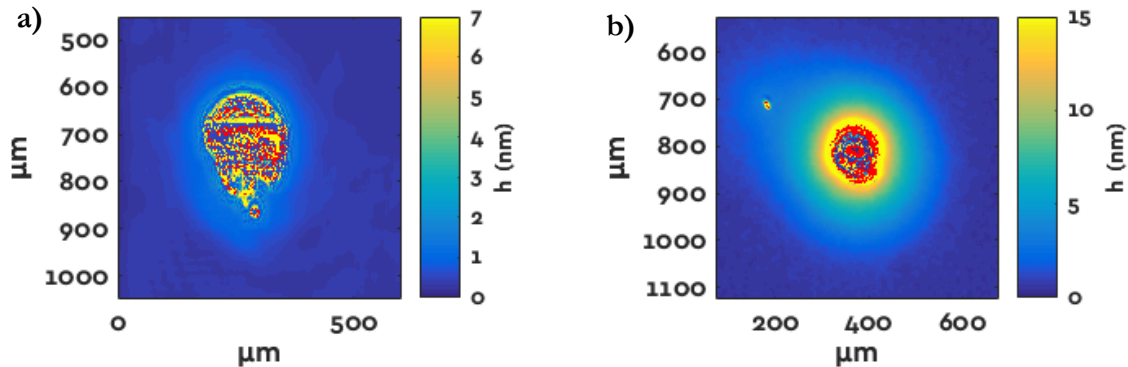


Figure III.39 : Goutte de PBd de masse molaire 27 000 g/mol, 3 jours après le dépôt de la goutte sur un wafer de silicium recouvert d'environ 3 nm de silice. a) à 20°C. b) à 80°C.

Nous retiendrons que les films secondaires ne se forment pas de manière systématique. Leur formation est favorisée par :

- Une augmentation de l'humidité relative
- Une diminution de la taille des gouttes
- Une diminution de la masse molaire des chaînes
- Une diminution de l'épaisseur de la couche de silice
- Une augmentation de la température

Néanmoins, les observations restent qualitatives car la reproductibilité des observations sur le film secondaire est faible.

B. Zoologies

i. Structure du film secondaire

On mesure les profils d'épaisseur du film secondaire le long d'une ligne radiale partant du centre de la goutte. A température ambiante, les profils d'épaisseurs obtenus mettent en évidence des évolutions différentes de leur structure mesurées sur la Figure III.40. On observe 2 allures de films distinctes. La première prend l'aspect d'une marche (Figure III.40.a), dans laquelle le liquide avance en bloc. La deuxième est de type « pied » (Figure III.40.c), avec un film qui avance, s'épaissit, et forme enfin une marche. Des profils intermédiaires qui mêlent ces deux allures sont également observés (Figure III.40.b), pour lesquels une marche avance en se raidissant. Nous représentons ici seulement des profils mesurés sur le PBd de 2730 g/mol, mais on retrouve des allures en pied et intermédiaire pour les autres masses molaires (mais jamais de marche nette). Nos observations conduisent cependant à penser que ni le volume de la goutte, ni l'épaisseur de silice n'influencent significativement la forme du film secondaire.

Il y a un deuxième élément notable sur les profils de la Figure III.40, c'est que la pente de l'interface est variable. Elle peut être négative, c'est-à-dire penchée vers la goutte (Figure III.40.a et Figure III.40.b) ou positive, penchée vers le film précurseur (Figure III.40.c). Nous avons observé des pentes positives ou négatives indifféremment pour chacune des trois allures types présentées ici. Toutefois, nous n'avons pas identifié les paramètres qui contrôlent la pente observée.

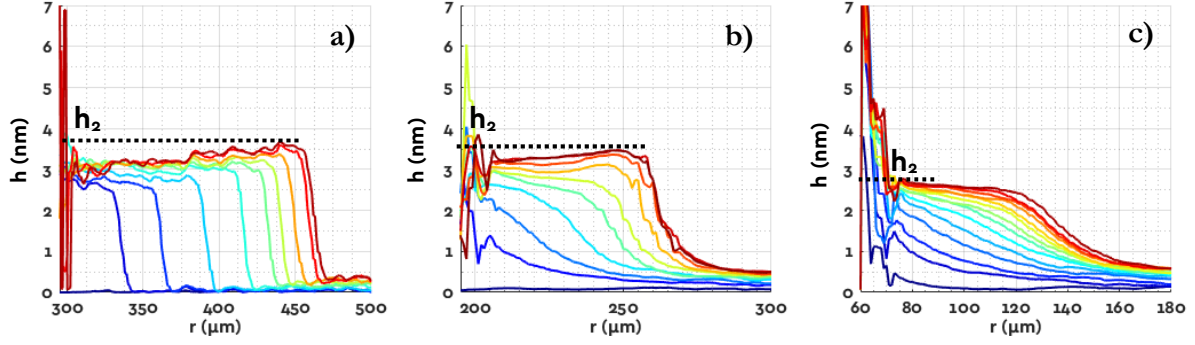


Figure III.40 : Profils d'épaisseur $h(r)$ des films secondaires de PBd (2730 g/mol – SiO₂ 3 nm - 20°C). Le temps défie des profils bleus foncé aux profils rouges. a) Sous RH80%. b) et c) Sous RH11%.

La cinétique d'étalement du secondaire obéit-elle à un mécanisme de diffusion comme pour le film précurseur ? Nous avons montré dans la partie précédente qu'en géométrie cylindrique, les profils d'épaisseur convergent vers une courbe quasi-stationnaire lorsqu'ils sont représentés en fonction de la variable $u = (r - r_0)/t^{1/2}$ (voir Figure III.15). Sur la Figure III.41, sont tracés les profils du secondaire présentés sur la Figure III.40 en fonction de u . On observe que les profils d'épaisseur ainsi représentés ne convergent pas vers une courbe unique, quelle que soit leur allure initiale. Les films secondaires n'obéissent donc pas à une cinétique de diffusion à coefficient de diffusion constant. En fait, nous visualisons avec cette représentation en quelque sorte l'écart à cette diffusion classique.

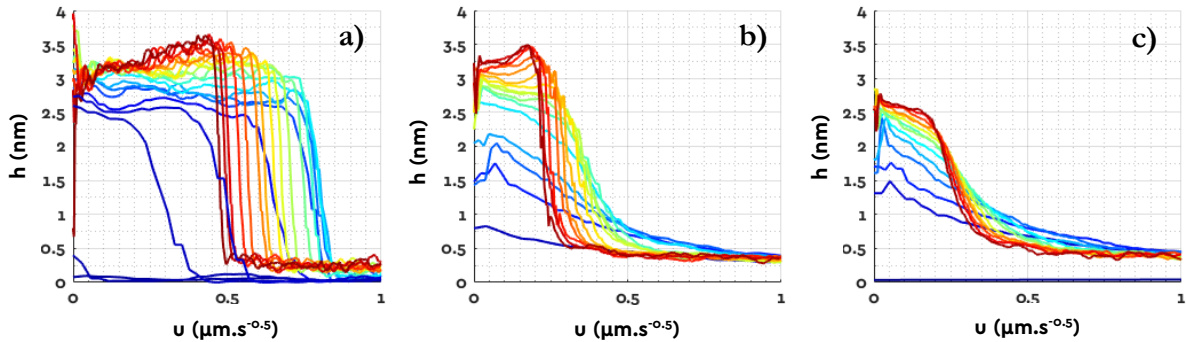


Figure III.41 : Profils d'épaisseurs présentés en Figure III.40 en fonction de la longueur du film divisée par la racine du temps.

Dans un processus de diffusion classique avec un coefficient de diffusion constant, un profil initialement sous forme de marche s'étale peu à peu pour former une interface horizontale. C'est ce qui est schématisé sur la Figure III.42, où on passe de la marche en rouge à une interface plane en bleu. On observe sur la Figure III.41 le déroulement inverse à celui-ci (du bleu au rouge), qui évoque une « diffusion inverse ». La forme final du film secondaire rappelle également l'allure d'un profil de film de mouillage lorsque le coefficient de diffusion $D(h)$ n'est pas constant (voir Figure III.8). On peut donc supposer que le coefficient de diffusion $D(h)$ dépend de l'épaisseur et a une partie négative pour h supérieur à h_1 .

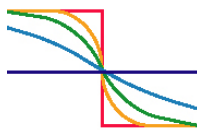


Figure III.42 : Schéma usuellement employé pour illustrer la diffusion

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

Il est quelque peu délicat de déterminer une épaisseur caractéristique pour les films secondaires qui permettrait de les comparer entre eux. Cependant, nous proposons de mesurer la valeur maximale h_2 de l'épaisseur, au niveau du film secondaire, sur tous les temps et toutes les positions radiales r de l'expérience. Nous représentons les mesures de h_2 sur la Figure III.40 pour chacun des trois profils types.

ii. Influence de la température sur la structure du film secondaire

Dans cette partie, nous examinerons l'influence de la température sur la structure du film secondaire. En effet, nous avons réalisé des mesures en température pour trois longueurs de chaîne (5390, 9130 et 37120 g/mol). A 80°C, on observe une allure unique pour le film secondaire qui est différente des trois allures observées à température ambiante et présentées sur la Figure III.40. On observe un raccord de pente dh/dr quasi uniforme appelé « pied » qui s'étale (la pente diminue) et qui ne se redresse pas pour former une marche. Ce profil d'évolution ressemble en cela à ceux observés sur les films précurseurs (Figure III.16). Cependant il faut noter que, si on les trace en fonction de u , les profils mesurés à 80°C ne se superposent aucunement aux temps longs. Au contraire, ceux-ci se rapprochent des profils aux temps courts. A 80°C comme à 25°C, l'étalement du film secondaire des PBd n'est pas régi par un mécanisme de diffusion à coefficient de diffusion constant. Finalement, les effets de températures ne révèlent pas de tendances simples.

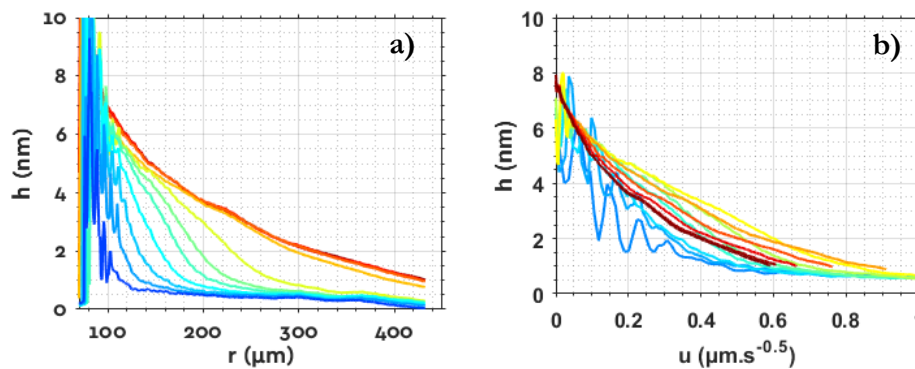


Figure III.43 : Profils radiaux d'épaisseurs des films secondaires pour des gouttes de PBd (5390 g/mol – RH 11% - SiO₂ 2.5 nm - 80°C). a) $h(r,t)$, b) $h(u)$.

Les films secondaires ont une structure dont la forme est sensible à la température et dont l'évolution au fil du temps n'est pas contrôlée par un mécanisme de diffusion à coefficient de diffusion constant comme pour le film précurseur. La forme du profil atteint en fin d'étalement est variable et fait penser plutôt à une diffusion inversée, puisqu'on passe d'une interface de pente relativement uniforme lorsque le film secondaire apparaît à une marche nette à la fin de son étalement. Cette forme dépend également de la température.

C. Epaisseur du film secondaire

Avant de nous intéresser à la dynamique d'avancée des films secondaires, nous allons caractériser leur épaisseur. Pour cela, nous choisissons de mesurer h_2 , la valeur maximale de $h(r,t)$. Lorsque nous rencontrons une instabilité de type gonflement (voir Figure III.50-f), si l'épaisseur de film ne varie pas avant le début du gonflement, nous reportons cette hauteur-ci, sinon, nous ne mesurons pas h_2 . Les résultats sont représentés sur la Figure III.44 en fonction de l'épaisseur e_{SiO_2} de la couche de silice et de la masse molaire M_n du PBd.

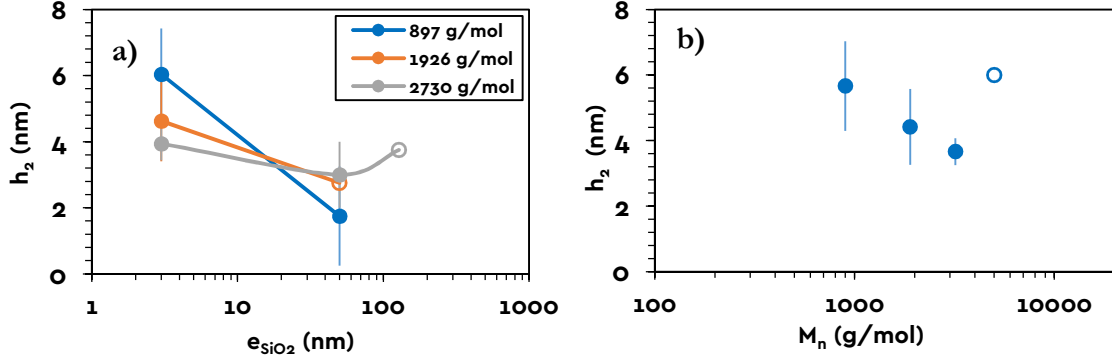


Figure III.44 : Epaisseurs des films secondaires pour de gouttes de PBd (RH 11% - 20°C). Les données sans barres d'erreur n'ont pas été suffisamment reproduites pour en indiquer (points creux). a) Effet de e_{SiO_2} pour plusieurs masses molaires du PBd. b) Effet de M_n , toutes épaisseurs de couche de silice comprises.

Nous constatons que l'épaisseur de silice ne semble pas avoir d'effet significatif sur h_2 . Par contre, les chaînes les plus longues amincissent légèrement le film secondaire, mais l'effet observé est à peine plus grand que la dispersion des mesures. Par ailleurs, nous n'avons pas observé d'effet significatif de l'humidité relative RH sur h_2 .

D. Cinétique d'avancée du film secondaire

La description de la dynamique d'avancée du film secondaire n'est pas simple à décrire : on ne dispose pas de modèle théorique décrivant l'étalement de celui-ci. Nous pouvons cependant étudier la longueur du film pendant l'étalement, en la mesurant à l'aide d'un seuil, tel que nous l'avons décrit sur la Figure III.12. Nous représentons sur la Figure III.45-a l'évolution de la longueur du film secondaire L_2 (III.12), détectée avec $h_s = (h_1 + h_2)/2$, lors de l'étalement d'une goutte de PBd de 897 g/mol.

$$L_2(h_s, t) = r_f(h_s, t) - r_g(t) \quad (III.12)$$

Pour toutes les conditions expérimentales explorées dans ce travail – microscopiques en ellipso-métrie ou macroscopiques - le rayon de la goutte ne varie plus aux temps où le film secondaire se développe. On en déduit donc que : $r_g(t) \cong r_g(t_{app})$ avec t_{app} le temps où le film secondaire apparaît. L_2 varie donc exactement comme r_f .

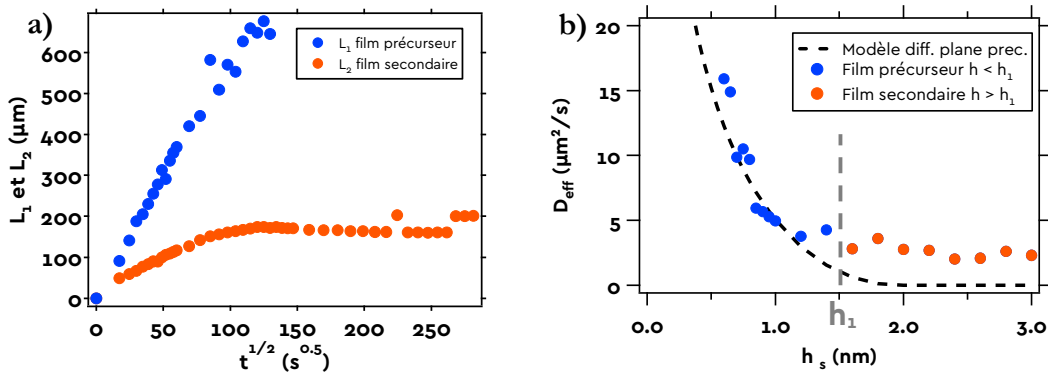


Figure III.45 : a) Evolution de la longueur des films précurseurs et secondaires formés au-devant d'une goutte de PBd (897 g/mol - RH11% - SiO_2 3.0 nm - 20°C) suivant la racine carrée du temps. Aux temps courts, L_2 varie linéairement avec $t^{0.5}$, puis sature. b) Evolution de $D_{eff}(h_s)$ pour le film précurseur et le film secondaire.

On voit que sur la Figure III.45.a que L_2 varie linéairement avec la racine du temps pour les temps courts. L'avancée du film secondaire peut donc être caractérisée par la pente de cette droite, dont

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

le carré est homogène à un coefficient de diffusion. Ce carré nous permet de définir un coefficient de diffusion effectif $D_{2\text{ eff}}(h_s)$. On peut donc écrire la relation suivante pour décrire le déplacement du front du film secondaire :

$$L_2(h_s, t) = r_f(h_s, t) - r_g(t_{app}) = \sqrt{D_{2\text{ eff}}(h_s) \cdot (t - t_{app})} \quad (III.13)$$

Bien sûr, $D_{2\text{ eff}}(h_s)$ dépend *a priori* du seuil en épaisseur choisi. Pour la même expérience, nous représentons sur la Figure III.45.b les mesures de $D_{2\text{ eff}}$ en fonction de h_s . Pour $h_s < h_1$, il s'agit du film précurseur, et pour $h_s > h_1$, du film secondaire, donc de $D_{2\text{ eff}}$.

Sur l'exemple ci-dessus, on observe que $D_{2\text{ eff}}$ varie assez peu avec le seuil, $D_{2\text{ eff}} = 2.4 \pm 0.3 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Ce résultat est représentatif de l'ensemble des mesures qui ont été réalisées et ce quelle que soit la structure initiale du film secondaire. En fait, c'est la conséquence de la présence d'un front assez franc qui apparaît rapidement et qui est visible sur les trois allures typiques observées pour le film secondaire et qui sont reportées sur la Figure III.40. La Figure III.45.b illustre cette généralité de comportement puisqu'elle rassemble les résultats obtenus à partir des mesures présentées sur la Figure III.40.c, qui correspondent à un film secondaire de type « pied », pour lequel le front qui se forme au cours de l'étalement est moins abrupt que celui d'une configuration en « marche » (Figure III.40.a).

La mesure de $D_{2\text{ eff}}$, est robuste et peu dépendante de la valeur arbitraire choisie pour h_s . Nous utiliserons donc pour comparer dans la suite les cinétiques d'avancée des films secondaires la valeur de $D_{2\text{ eff}}$, mesurée à $h_s = (h_1 + h_2)/2$, qui correspond à l'épaisseur moyenne du seul film secondaire (sans prendre en compte l'épaisseur du précurseur). Nous l'appellerons D_2^* :

$$D_2^* = D_{2\text{ eff}}\left(\frac{h_1 + h_2}{2}\right) \quad (III.14)$$

Nous rappelons que le coefficient de diffusion effectif D_2^* ne mesure pas la même chose que le coefficient de diffusion D caractérisant l'étalement du film précurseur. D_2^* décrit la variation de la longueur du film secondaire en fonction du temps, alors que D décrit l'étalement du film précurseur sur toute son épaisseur. Cependant, D_2^* nous est utile pour mener des calculs d'ordre de grandeur et comparer la cinétique d'étalement du PBd lorsque l'on fait varier les conditions expérimentales.

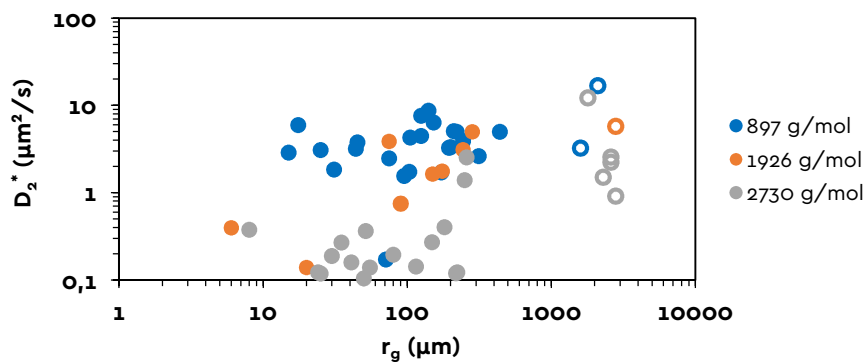


Figure III.46 : Coefficient de diffusion D_2 en fonction du rayon de la goutte. Mesures en imagerie ellipsométrique (cercles pleins) et observations macroscopiques (cercles creux)

Les expériences faites par ellipsométrie permettent une mesure de D_2^* pour des volumes de goutte variant de 0.1 nL à 1 nL. La Figure III.46 présente sa variation en fonction du rayon final de la

goutte pour différentes masses molaires de chaînes. On cherche ici à voir si l'avancée du film secondaire est influencée par la courbure de la goutte, qui fixe la pression dans la goutte.

On observe une faible variation de D_2^* en fonction du volume initial de la goutte. On peut déterminer également la valeur de D_2^* pour des mesures macroscopiques. Dans ce cas la valeur de h_s est inconnue. Cependant, si on reporte sur la Figure III.46 les valeurs de D_2^* obtenues lors des observations macroscopiques (symboles creux), on observe un bon accord entre les mesures microscopiques et macroscopiques.

A partir des valeurs de D_2^* , on peut estimer la valeur de la vitesse du front au moment où le film secondaire apparaît pour la comparer à la vitesse d'avancée de la goutte. On utilise pour cela les mesures macroscopiques. Le film secondaire n'est visible que lorsque sa longueur est au moins égale à la résolution spatiale. Pour les conditions d'observation macroscopique, la résolution spatiale R_{xy} dans le plan est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$.

A partir de l'équation (III.13), on déduit la vitesse V_2^* à laquelle le film secondaire peut apparaître, en faisant l'hypothèse que le film secondaire a une cinétique diffusive pure :

$$V_2^* = \frac{\partial r_f}{\partial t} \cong \frac{\partial L_2}{\partial t} = \frac{D_2^*}{2 L_2(h_s, t)} \quad (\text{III.15})$$

$$V_2^* = \frac{D_2^*}{2 R_{xy}} \quad (\text{III.16})$$

Pour $t \rightarrow t_{app}$, $L_2 \rightarrow 1\ \mu\text{m}$, et pour $D_2^* = 1\ \mu\text{m}^2/\text{s}$, on en déduit que la vitesse du front du film secondaire lorsqu'il est observable est de l'ordre du $\mu\text{m}/\text{s}$, ce qui correspond bien à la vitesse de la ligne de contact de la goutte mesurée à son apparition.

La longueur du film secondaire suit également une cinétique de diffusion puis s'arrête. On en déduit un coefficient de diffusion effectif D_2^* plus faible que les D_{eff} mesurés sur les films précurseurs. D_2^* permet d'établir un critère d'observation du film secondaire en fonction de la vitesse d'avancée de la goutte.

i. Dépendance de D_2^* avec la masse molaire des chaînes

Nous avons mesuré D_2^* pour toutes les longueurs de PBd pour lesquelles nous observons un film secondaire (soit 4 masses différentes). Nous les rapportons en fonction de la masse des chaînes ainsi que de leur viscosité sur la Figure III.47. Les pentes indiquées servent de guide pour les yeux.

Il faut tout d'abord noter que nous n'avons observé un film secondaire qu'une seule fois à la masse molaire de $5800\ \text{g/mol}$ à 20°C et à la masse molaire de $37100\ \text{g/mol}$ à 80°C , ce qui explique l'absence d'intervalle de confiance à ces masses molaires. Nous avons également vu dans le paragraphe II.1.A.ii que le polybutadiène de $5800\ \text{g/mol}$ possède deux populations de chaînes. La polydispersité en masse molaire des chaînes peut influencer les résultats qui ne peuvent donc pas être directement comparés à ceux obtenus sur des systèmes mieux définis en masse molaire.

Les variations de D_2^* sont délicates à interpréter en raison de faible nombre de masses molaires de PBd avec lesquelles nous observons des films secondaire à 20°C .

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

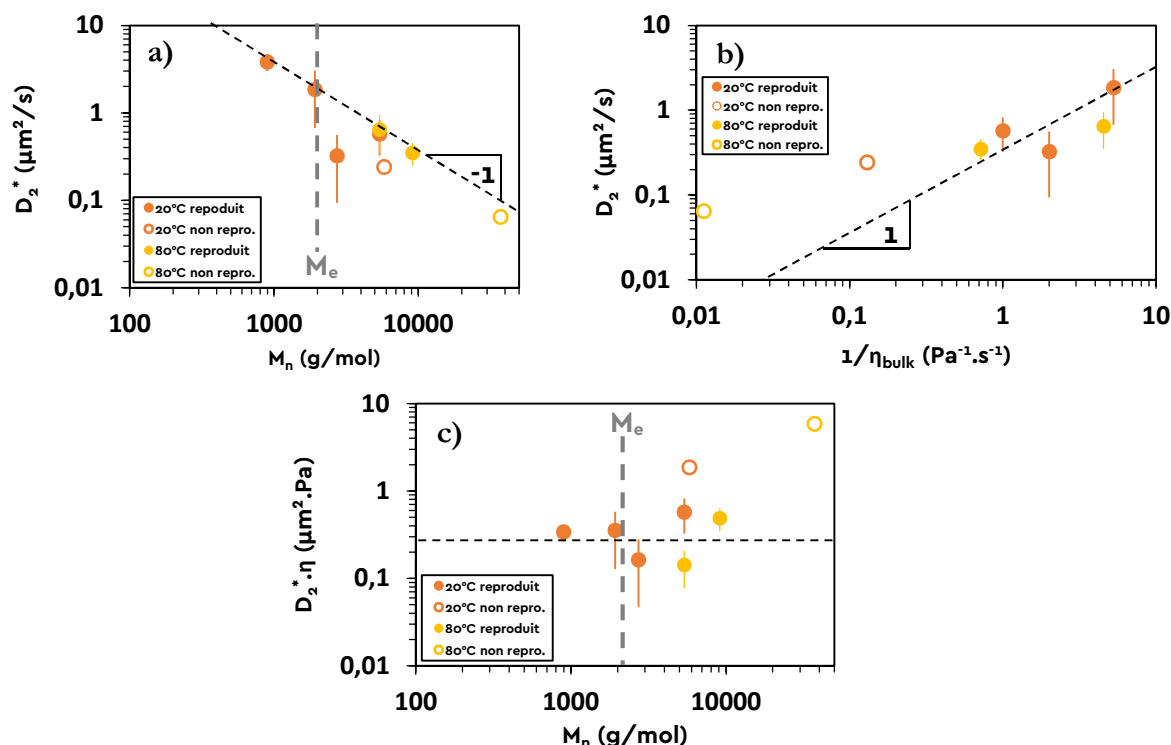


Figure III.47 : Coefficients de diffusion D_2^* pour différentes chaînes de PBd (RH 11% SiO_2 3 nm). a) En fonction de M_n . b) En fonction de $1/\eta$. c) Produit $D_2^*\eta$ en fonction de M_n . Les pentes indiquées servent de guide pour les yeux.

ii. Effet de l'épaisseur de silice et de l'humidité sur D_2^*

Nous avons vu auparavant sur la Figure III.29 que l'épaisseur de silice n'a pas d'influence significative sur la cinétique d'avancée des films secondaires. On représente sur la Figure III.48 la variation de D_2^* en fonction de e_{SiO_2} pour plusieurs masses molaires de PBd. On remarque que D_2^* diminue lorsque e_{SiO_2} augmente. Cet effet semble plus marqué pour les grandes masses molaires.

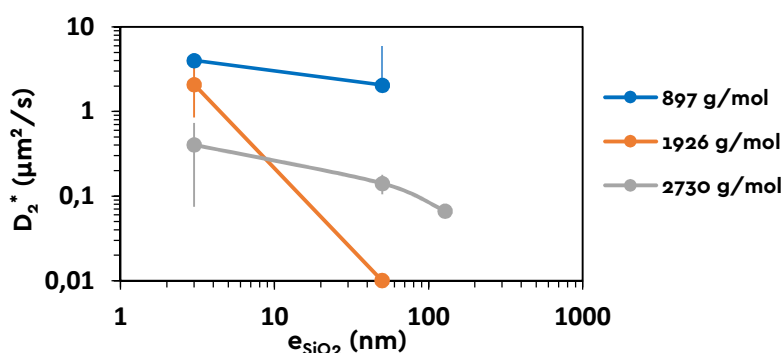


Figure III.48 : Influence de l'épaisseur de silice sur D_2^* pour plusieurs masses de PBd (RH 11% - 20°C). Les données sans barre d'erreur n'ont pas été suffisamment reproduites pour en indiquer.

Augmenter la couche de silice ralentit l'avancée du secondaire. Cela dit, la variation du coefficient de diffusion est tout juste supérieure à la dispersion des résultats. L'effet est donc très léger.

Par ailleurs, nous n'avons pas non plus observé d'effet significatif de l'humidité relative RH sur D_2^* .

E. Arrêt du film secondaire

Il est frappant sur la Figure III.45.a que le film secondaire arrête d'avancer au bout de quelques heures. Cet arrêt est d'autant moins brusque que la masse du PBd est élevée. On reporte tous les temps d'arrêt et longueurs d'arrêt du film secondaire (à la mi-hauteur) mesurés sur les expériences, notamment en fonction de la taille des gouttes déposées, sur la Figure III.49. Dans le cas des arrêts non instantanés, on mesure le temps et la longueur au moment où le film est totalement à l'arrêt.

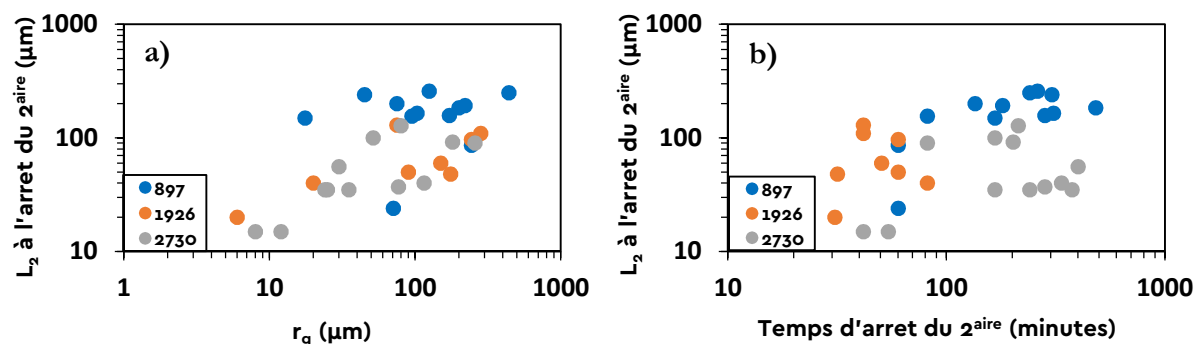


Figure III.49 : Longueur du film secondaire au moment de son arrêt pour des PBd de différentes masses molaires (RH 11% - SiO_2 3 nm - 20°C). a) En fonction de r_g . b) En fonction du temps d'arrêt du film secondaire

Premièrement, on constate sur la Figure III.49-a que la longueur du film à l'arrêt est de l'ordre du rayon de la goutte et semble varier linéairement avec r_g .

Ensuite, la Figure III.49-b montre que le moment où le secondaire s'arrête dépend de la masse de PBd. Cependant on observe un arrêt plus rapide pour les chaînes à 1926 g/mol que pour les chaînes à 897 g/mol et 2730 g/mol. Nous voyons également que plus le temps d'arrêt est grand, plus la longueur du film à ce moment est élevée. Il s'agit tout simplement de la conséquence du fait que le secondaire avance avec une cinétique diffusive avant de s'arrêter. Cependant, le fait que l'arrêt de celui-ci se fasse en une durée variable ajoute de la dispersion dans les résultats.

Nous retiendrons que la longueur du secondaire à l'arrêt semble être imposée par r_g , et la cinétique avant l'arrêt dépend de M_n .

F. Instabilités

Une fois son étalement arrêté, le film secondaire se texture sous l'effet d'instabilités qui se manifestent au bout de quelques heures. Il est à noter que lorsque des instabilités se forment dans le film précurseur, elles ont lieu au même moment que celles du film secondaire (voir Figure III.31).

Des instabilités sont observées quelle que soit la masse molaire des chaînes de PBd. Cependant, elles n'apparaissent pas systématiquement, et sont plus fréquemment visibles pour les masses molaires les plus courtes pour lesquelles la plus grande mobilité des chaînes réduit probablement les temps caractéristiques de développement des instabilités. Nous avons observé plusieurs sortes d'instabilités, pour chacune desquelles nous donnons un exemple sur la Figure III.50. Leur forme dépend partiellement de la masse molaire des chaînes.

Ainsi, on observe la formation d'un creux au niveau du coin de la goutte (Figure III.50-a) pour des faibles masses molaires, ce qui se produit plus rarement pour des grandes masses : cette texture fréquemment observée pour des chaînes de 897 g/mol n'apparaît plus pour des chaînes de masse molaire supérieure à 1926 g/mol.

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

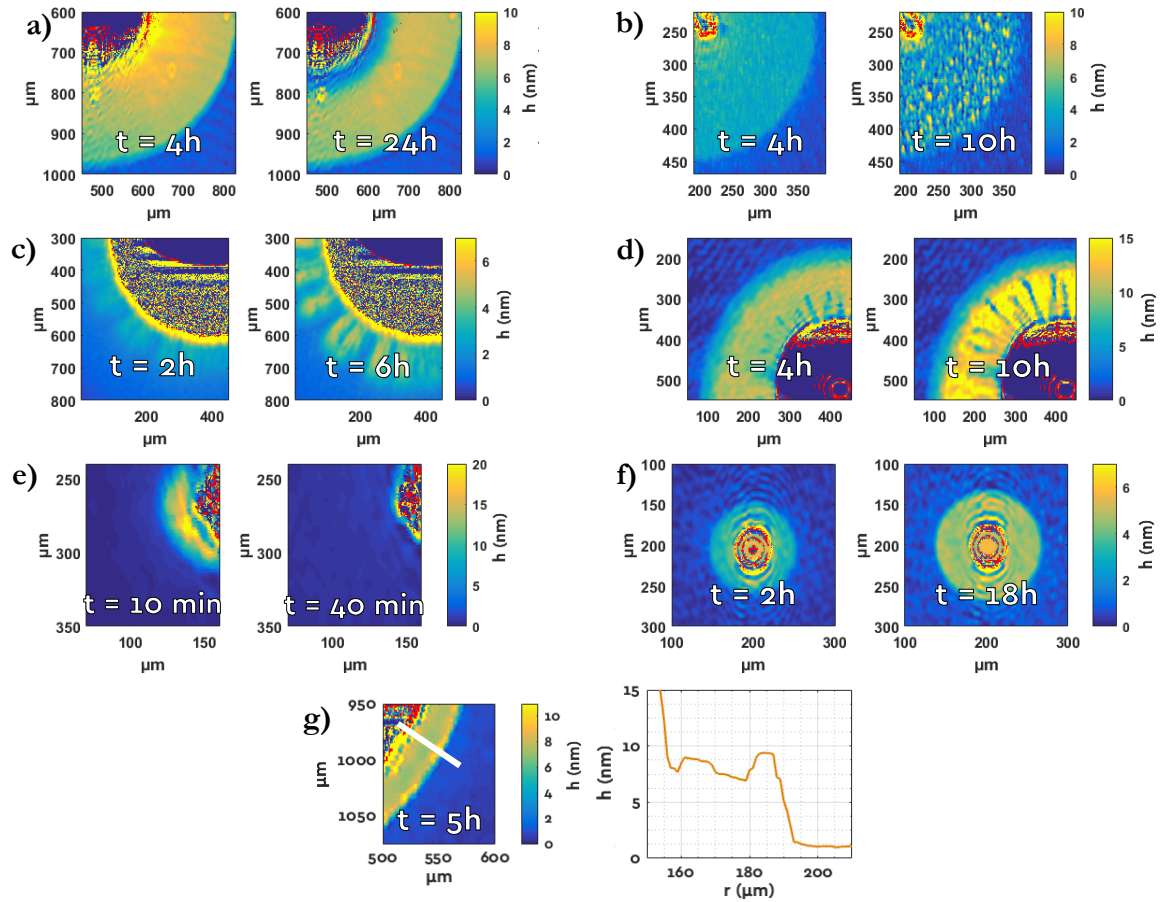


Figure III.50 : Différents types d'instabilités observés sur les films secondaires de PBd. a) Creux au niveau du coin de la goutte, PBd 897 g/mol. b) déstabilisation en 2 dimensions, PBd 897 g/mol. c) Zébrures, présentes dès le début de la formation du secondaire. PBd 897 g/mol. d) Digitation se propageant de la goutte vers le précurseur, et léger gonflement du secondaire. PBd 897 g/mol. e) Disparition complète de secondaire, PBd 1926 g/mol. f) Gonflement du secondaire. PBd 2730 g/mol. g) Bourrelet et profil $h(r)$ correspondant. PBd 5390 g/mol

D'autre part, l'observation de digitations dans le film secondaire est plus fréquente pour les chaînes de PBd de 1926 g/mol alors qu'il est moins enclin à gonfler pour cette masse molaire. Enfin, les bourrelets sont seulement observés sur le PBd de masse molaire 5390 g/mol.

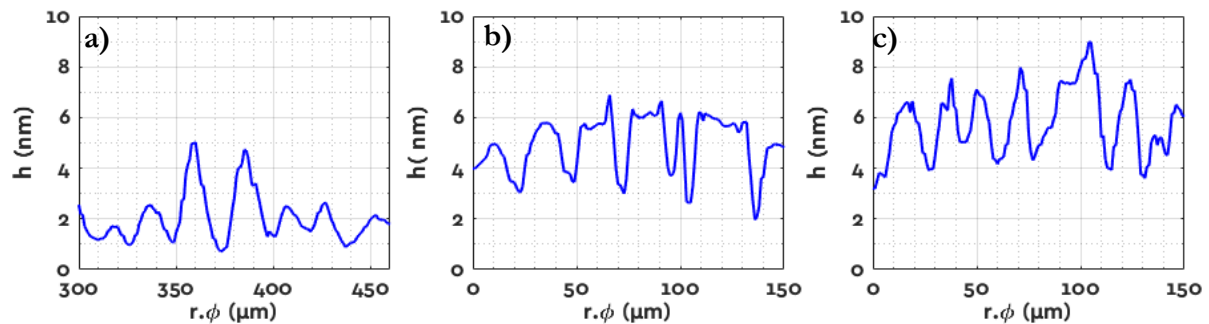


Figure III.51 : Profils en épaisseurs des instabilités (digitations) des films secondaires pour plusieurs masses molaires de PBd (RH 11% - SiO_2 3 nm - 20°C). a) 897 g/mol. b) 1926 g/mol. c) 2730 g/mol

Les instabilités de type plots ou digitations mettent en jeu des creux dans le film secondaire ayant une épaisseur non nulle. Il nous est possible de les mesurer en traçant des lignes ou des cercles de

profil le long desquels nous reportons l'épaisseur de liquide. Nous reportons ces mesures sur la Figure III.51.

Nous pouvons mesurer une longueur d'onde λ et une amplitude δ associées à ces instabilités. Elles sont identiques sur les PBd de masse molaire 897, 1926 g/mol et de 2730 g/mol : $\lambda = 30 \mu\text{m}$, $\delta = 5 \text{ nm}$.

Quand elles se forment, nous observons des structures dont la taille caractéristique (longueur d'onde des digitations, diamètre des plots) est de l'ordre d'une trentaine de μm . Il est d'ailleurs possible d'observer des digitations de même taille caractéristique lors d'observations macroscopiques comme nous pouvons l'observer sur la Figure III.52.

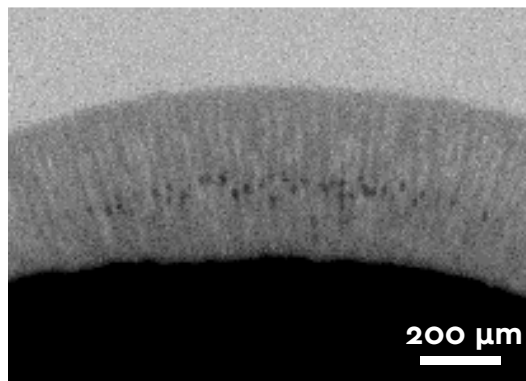


Figure III.52 : Instabilités présentes sur un film secondaire de PBd (897 g/mol - RH 97% - SiO_2 50 nm).

Les films secondaires sont donc des structures instables qui arrêtent d'avancer après quelques heures et qui, la plupart du temps, se déstabilisent. Ensuite, ces instabilités conduisent à une texturation du film secondaire qui prend des formes multiples qui dépendent, de façon non triviale, de la masse molaire des chaînes et de la température. Lorsque des instabilités apparaissent dans le film précurseur, ce qui n'est pas systématique, et plus fréquent pour les chaînes de masse molaire inférieure à 2730 g/mol, on en observe au même moment dans le film secondaire.

Les longueurs d'onde associées à ces instabilités sont de l'ordre de 30 μm indépendamment des conditions expérimentales.

3. Gouttes macroscopiques

Nous finirons ce chapitre en nous penchant sur le dernier des trois éléments que l'on observe lors de l'étalement du polybutadiène sur des wafers de silicium oxydé : la goutte macroscopique. Son étude est plus aisée avec notre montage d'observation macroscopique, particulièrement pour étudier sa dynamique, mais le montage d'imagerie ellipsométrique reste utile pour étudier des gouttes microscopiques. Le montage macroscopique n'étant pas thermostaté, nous ne pouvons pas observer l'étalement du polystyrène, qui est vitreux à température ambiante. Nous allons étudier dans cette partie l'étalement du PBd que nous comparerons à celui du PDMS, qui a déjà été largement étudié dans la littérature.

A. Cinétique d'étalement de la goutte

Lorsque l'on dépose une goutte de PBd sur un wafer de silicium, on la voit d'abord s'étaler, puis au bout d'un certain temps, elle finit par s'arrêter avec un angle de contact constant non nul. Par

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

ailleurs, si nous faisons la même expérience avec une goutte de PDMS, celle-ci ne s'arrête pas, du moins pendant 24h d'observation.

De plus, nous avons mis en évidence au début de ce chapitre qu'il se forme des films de mouillage au-devant des gouttes de fondu de polymère. Par conséquent, la description de l'étalement de la goutte faite par la loi de Tanner au paragraphe I.1.B.i semble adaptée : on étudie une goutte qui s'étale sur son film précurseur. Les forces motrices sont les forces capillaires, pilotées par les tensions interfaciales γ , poussant la goutte de dimension caractéristique L à s'étaler pour réduire l'interface liquide/air, et le cisaillement visqueux dans le liquide dissipe l'énergie et freine l'étalement. L'équilibre des énergies motrices et dissipatives conduit à une loi prédisant les variations de θ avec t :

$$\theta \sim \left(\frac{\eta L}{\gamma t} \right)^{3/10} \quad (I.25)$$

Nous comparons en Figure III.53 l'évolution $\theta(t)$ de gouttes macroscopiques (d'un rayon de l'ordre du mm) de PBd et de PDMS déposées sur un wafer de silicium.

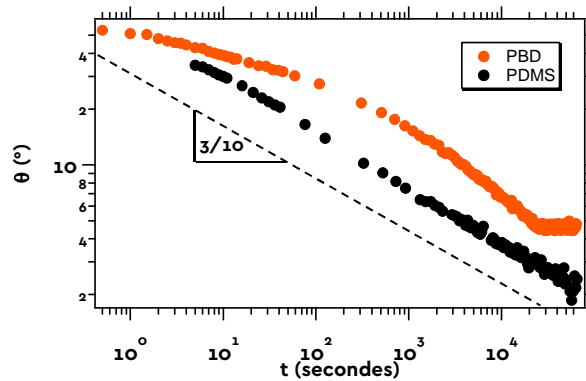


Figure III.53 : Evolution de l'angle de contact de gouttes de PDMS (39300 g/mol) et du PBd (5800 g/mol) s'étalant sur un wafer de silicium recouvert de 2 nm de silice sous RH 11%.

On retrouve que le PDMS respecte la loi de Tanner : on observe une décroissance de l'angle de contact selon le temps réduit à la puissance 3/10.

L'évolution de l'angle de contact du PBd est quant à elle plus singulière. On observe en effet 2 régimes sur la courbe d'étalement. Tout d'abord, l'angle de contact décroît comme le prédit la loi de Tanner (à $t < 100$ s, l'évolution observée est due à la condition initiale). On retrouve une variation de θ en $t^{-3/10}$. Dans un second temps, l'angle de contact devient constant : c'est le moment où on observe que la goutte arrête de s'étaler ($t > 10^4$ s).

i. Arrêt de la goutte et film secondaire

Nous avons décrit plus tôt, au paragraphe III.1.A.i, que le film secondaire commence à apparaître peu de temps avant l'arrêt de la goutte : il y a une condition sur la vitesse de la goutte pour que l'on observe le secondaire. Celle-ci doit être de l'ordre ou inférieur à V_2^* qui dépend de D_2^* .

Lors des observations en ellipsométrie, l'épaule sur le profil de diffusion du précurseur arrive très tôt (quelques minutes) alors que pour des gouttes millimétriques, le film secondaire apparaît environ une heure après le dépôt (quand on l'observe). Cela signifie qu'une goutte macroscopique atteint la vitesse seuil V_2^* bien plus tard qu'une goutte microscopique.

Cet effet est prédit par la loi de Tanner, la vitesse de la goutte est proportionnelle à la dimension caractéristique de la goutte L à la puissance $9/10$ (soit au volume à la puissance $3/10$). Les volumes lors de l'étalement de gouttes macroscopiques sont de l'ordre du μL , et lors des expériences d'imagerie ellipsométrique, celui-ci est plutôt de l'ordre de 0.1 à 1 nL . La vitesse passe donc sous le seuil V_2^* bien plus tôt pour les gouttes microscopiques, ce qui explique un début de l'observation du film secondaire quelques minutes seulement après le dépôt.

ii. Loi de Tanner modifiée

La loi de Tanner suppose que la tension de surface au niveau du film de mouillage est la même qu'aux épaisseurs correspondantes au coin de la goutte. Or, dans la réalité, ça n'est pas le cas, il y a des forces à longue portée à prendre en compte, qui modifient sa tension de surface. Dans le cas du PBD, celle-ci sont attractives, et empêchent le film de s'épaissir, et donc la goutte de s'étaler complètement. Par conséquent, le raisonnement tenu doit être modifié pour rendre compte de ces forces supplémentaires responsables d'un angle d'équilibre non nul.

En fait, dans le raisonnement tenu dans le cas du mouillage total (section I.1.B), l'équation (I.16) doit être modifiée. En effet, la force de traction au niveau du film de liquide γ_{film} (où l'angle est nul) doit être modifiée. La tension de surface γ est modifiée par les forces à longue portée au niveau du film (voir équation (I.48)). A tout moment de l'étalement de la goutte, on :

$$F = \gamma_{film} - \gamma \cdot \cos \theta \quad (III.17)$$

A l'équilibre, la force F tirant sur le coin de goutte est nulle, car celle-ci est à l'arrêt :

$$F = \gamma_{film} - \gamma \cdot \cos \theta_{eq} = 0 \quad (III.18)$$

On en déduit une expression de γ_{film} en fonction de l'angle de contact d'équilibre θ_{eq} .

$$\gamma_{film} = \gamma \cdot \cos \theta_{eq} \quad (III.19)$$

Et donc l'équation (I.17) donnant la force de la goutte hors angle d'équilibre devient :

$$F = \gamma(\cos \theta_{eq} - \cos \theta) \quad (III.20)$$

D'où, en réinjectant dans l'équation (I.18):

$$\cos \theta_{eq} - \cos \theta = \frac{3\eta V}{\gamma} l \cdot \theta^{-1} \quad (III.21)$$

Nous pouvons remarquer ici qu'un calcul plus précis de Cox-Voinov ([10], [11]) donne un préfacteur de 4,5 et non de 3, ce qui revient à faire une erreur sur la viscosité de 50%. Pour la suite, nous continuons avec le préfacteur égal à 3.

Et avec l'équation (I.22), il vient :

$$\begin{aligned} (\cos \theta - \cos \theta_{eq}) &= \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/3} \frac{lL}{V^*} \theta^{-7/3} \frac{d\theta}{dt}, & V^* &= \frac{\gamma}{\eta}, \\ l &= \ln\left(\frac{L}{h_{film}}\right) \sim 10 \end{aligned} \quad (III.22)$$

L'équation (III.22) est l'équation différentielle qui régit l'évolution d'une goutte qui s'étale sur son film, qui lui-même « pousse » sur la goutte à cause des interactions à longue

portée. Dans ce cas, le système conduit à une situation d'équilibre où la goutte a un angle de contact θ et coexiste avec le film.

iii. Solution numérique

Il n'existe pas de solution analytique à l'équation différentielle (III.22). Il est en revanche possible de la résoudre numériquement. Nous présentons en Figure III.54 la solution calculée pour la condition initiale et l'angle d'équilibre suivants :

$$\theta(t = 0) = \theta_0 = 50^\circ, \theta_{eq} = 10^\circ, \frac{LL}{V^*} = 0,5 \quad (III.23)$$

Dans les paramètres exposés en (III.23), l'angle de contact à l'équilibre θ_{eq} et l'angle de contact initial θ_0 (angle de contact mesuré sur la première image) sont choisis proches des valeurs observées expérimentalement sur le PBd. Le rapport LL/V^* est choisi égal à 0,5, et correspond à des chaînes de PBd de masse molaire proche de 5000 g/mol.

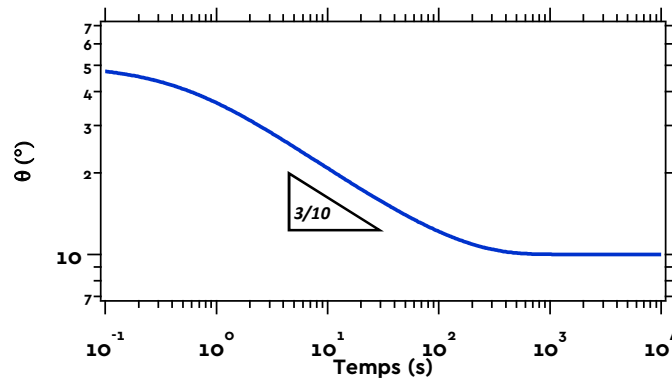


Figure III.54 : Evolution de l'angle de contact solution de l'équation différentielle (III.22), avec les paramètres (III.23)

Nous voyons que l'évolution de θ sur la Figure III.54 a la même allure que la courbe de θ pour le PBd en Figure III.53. D'abord, θ décroît en $t^{-3/10}$ comme le prédit la loi de Tanner classique (équation (I.25)), la partie de la courbe aux temps courts ($t < 1$ seconde) étant dépendante de la condition initiale θ_0 . Ensuite, aux temps longs ($t > 100$ secondes) θ devient constant : la goutte arrête d'avancer et tend vers θ_{eq} .

La solution numérique de l'équation (III.22) décrit bien les observations expérimentales.

iv. Modèle Tanner initial

Afin de simplifier la résolution de l'équation (III.22) et d'obtenir une solution analytique approchée afin d'exploiter nos mesures, nous pouvons nous placer dans deux régimes. Le premier a lieu juste après le dépôt de la goutte, lorsque l'angle de contact est significativement supérieur à l'angle d'équilibre. Cela équivaut à dire que les forces provenant des interactions à longue portée au niveau du film de mouillage et agissant sur le coin de la goutte sont négligeables.

Nous faisons par ailleurs la même approximation aux petits angles que dans le chapitre I (équation (I.17)), en simplifiant les cosinus dans l'expression de la force F tirant sur la goutte (III.20), ce qui représente une erreur inférieure à 4% lorsque $\theta \leq 50^\circ$:

$$F \cong \gamma \frac{\theta^2}{2} \quad (III.24)$$

Dans ce cas, l'équation (III.22) devient exactement identique à l'équation (I.24), et par conséquent, en l'intégrant, il vient:

$$\theta^{-10/3} = \frac{10}{3} \left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{V^*}{2lL} t + \text{const.}, \quad V^* = \frac{\gamma}{\eta}, \quad l = \ln \left(\frac{L}{h_{film}} \right) \sim 10 \quad (III.25)$$

On détermine la constante par l'angle de contact initial θ_0 , au moment du dépôt de la goutte :

$$\theta^{-10/3} \approx \left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{10 \cdot V^*}{6 \cdot lL} t + \theta_0^{-10/3}, \quad V^* = \frac{\gamma}{\eta}, \quad l = \ln \left(\frac{L}{h_{film}} \right) \sim 10 \quad (III.26)$$

On représente sur la Figure III.55 la courbe obéissant à l'équation (III.26) en utilisant les mêmes valeurs de l , L , V^* et θ_0 (III.23) que pour calculer la solution exacte numérique (III.22).

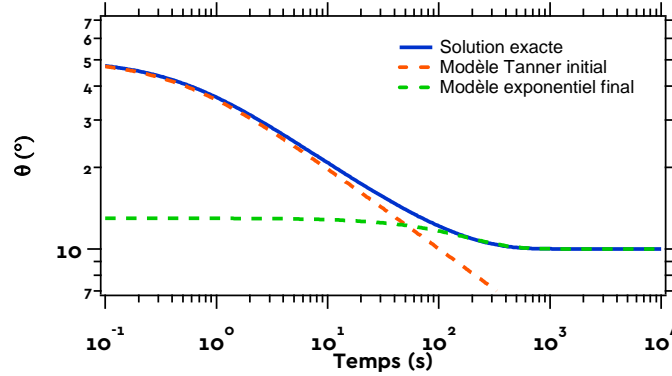


Figure III.55 : Comparaison entre la solution exacte de l'équation différentielle à laquelle obéit l'angle de contact de la goutte et la solution analytique approchée aux petits et grands temps.

La Figure III.55 nous montre un bon accord entre la solution analytique approchée et la solution exacte, tant que $\theta > 3\theta_{eq}$ et $\theta \lesssim 50^\circ$. Il est donc possible d'ajuster ce modèle sur les courbes expérimentales pour en mesurer V^* , tant que θ reste suffisamment grand devant sa valeur à l'équilibre. Avant de procéder à de telles analyses, nous examinons maintenant le régime proche de l'équilibre.

v. Approximation du Modèle près de l'équilibre

L'équation différentielle (III.22) se simplifie également lorsque $\theta = \theta_{eq} + \delta\theta$, avec $\delta\theta \ll \theta_{eq}$. Dans ces conditions, un développement limité nous donne :

$$\frac{\theta^{-7/3}}{(\theta^2 - \theta_{eq}^2)} \approx \frac{\theta_{eq}^{-10/3}}{2\delta\theta} \quad (III.27)$$

Ici, (III.22) devient :

$$-\left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/3} \cdot \frac{V^*}{lL} dt \approx \frac{\theta_{eq}^{-10/3}}{\delta\theta} d\delta\theta \quad (III.28)$$

Et donc, si on intègre de t_0 à t :

$$-\left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/3} \cdot \frac{V^*}{lL} (t - t_0) \approx \theta_{eq}^{-10/3} \ln(\delta\theta) \quad (III.29)$$

$$\theta = \theta_{eq} + e^{-\left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/3} \cdot \frac{\theta_{eq}^{10/3} V^*}{lL} (t - t_0)}, \quad V^* = \frac{\gamma}{\eta}, \quad l = \ln \left(\frac{L}{h_{film}} \right) \sim 10 \quad (III.30)$$

On compare sur la Figure III.55 la solution exacte aux solutions analytiques approchées, en respectant les mêmes conditions pour chacune d'entre elles (III.23).

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

La solution analytique approchée lorsque $\theta \rightarrow \theta_{eq}$ s'accorde très bien à la solution exacte tant que $\theta < 1,3\theta_{eq}$.

Nous pouvons donc ajuster un modèle analytique approché sur les données expérimentales sur deux parties distinctes de la courbe d'étalement afin d'en extraire les valeurs V^* correspondant aux cinétiques d'étalement de goutte observées.

vi. Ajustement aux données expérimentales

Nous commençons par ajuster sur les données expérimentales $\theta(t)$ une courbe suivant le modèle de loi de Tanner initial (III.26), en utilisant le volume de goutte mesuré pour fixer $L = V_{goutte}^{1/3}$, et en laissant η et θ_0 libre. On fixe également la valeur de γ à 30 mN.m, telle que nous l'avons mesurée au paragraphe I.1.A.v. Enfin, on fixe l à 10. Bien sûr, pour rester dans les conditions $\theta^2 \gg \theta_{eq}^2$, l'ajustement est réalisé aux temps courts, lorsque $\theta > 3\theta_{eq}$.

Dans certains cas, l'accord est bon même lorsque θ s'approche de θ_{eq} , comme nous pouvons le voir sur la Figure III.56 où l'accord est bon entre les mesures et le modèle « Tanner initial » avec une viscosité de 15.4 Pa.s jusqu'au moment où la goutte commence à s'arrêter. Cette viscosité est 2,5 fois supérieure à celle qui a été mesurée en volume : 5.9 Pa.s. Cependant, dans la plupart des cas, l'ajustement initial n'est bon que lorsque $\theta > 3\theta_{eq}$, comme illustré sur la Figure III.58.

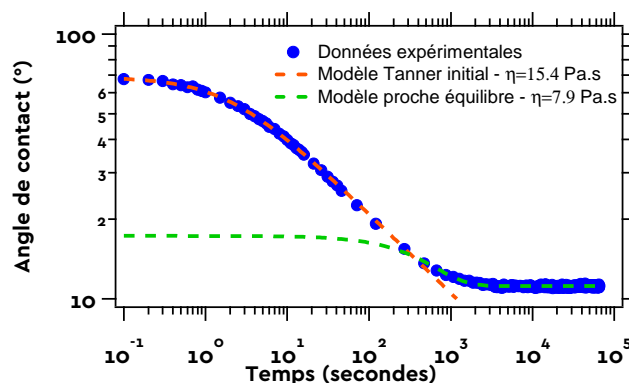


Figure III.56 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte de PBd de 8170 g/mol sur un wafer de silicium recouvert de 3 nm de silice. Le modèle « Tanner initial » est adapté aux temps courts, et le modèle « proche équilibre » fonctionne lorsque la goutte est proche de l'arrêt.

Pour que le modèle soit correct, il est nécessaire que l'angle de contact au moment du dépôt de la goutte soit suffisamment supérieur à l'angle d'équilibre. Cette condition n'est pas remplie pour le PBd à 897 g/mol, qui est à la fois trop peu visqueux et avec un angle d'équilibre trop élevé. Ceci rend l'ajustement irréalisable : la cinétique Tanner n'est jamais observée (voir Figure III.57), on ne peut jamais négliger les forces provenant des interactions à longue portée au niveau du film de mouillage. Concernant les chaînes à 1926 g/mol, la condition n'est pas remplie non plus : nous ne réalisons pas l'ajustement. Nous ajoutons sur les évolutions de $\theta(t)$ pour les chaînes de PBd représentées en Figure III.61 des ajustements par le modèle de Tanner initial en utilisant les 10 premières mesures de $\theta(t)$, pour donner un ordre d'idée du régime de Tanner initial.

Bien sûr, nous avons également analysé les données expérimentales dans le régime $\theta < 1,3\theta_{eq}$ en appliquant l'équation (III.30). On fixe de nouveau la tension de surface γ et la longueur L (à partir du volume de liquide), et nous laissons libre η et θ_{eq} , ainsi que le temps t_0 . Nous représentons trois de ces ajustements sur la Figure III.56 et la Figure III.58.

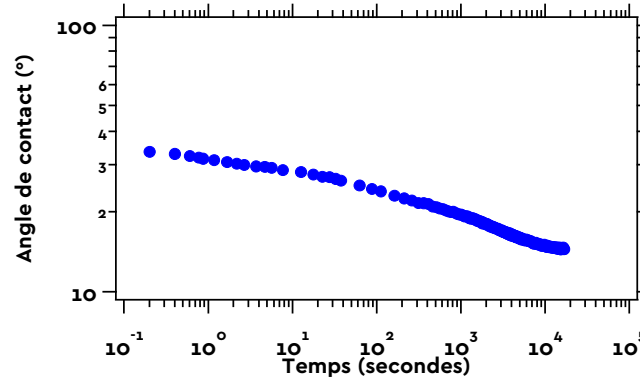


Figure III.57 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte de PBd de 897 g/mol sur un wafer de silicium recouvert de 3 nm de silice.

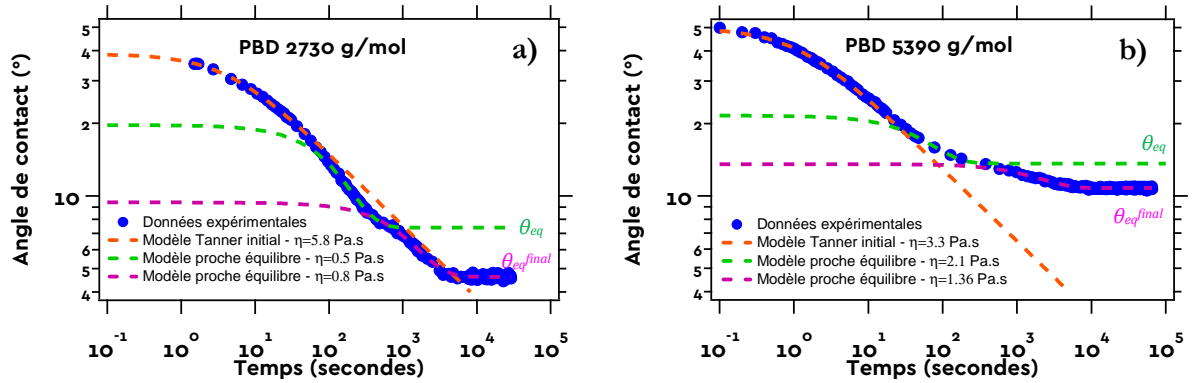


Figure III.58 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte de PBd sur un wafer de silicium recouvert de 3 nm de silice. Le modèle « Tanner initial » est adapté aux temps courts, et le modèle « proche équilibre » fonctionne lorsque la goutte est proche de l'arrêt. a) PBd de 2730 g/mol. b) PBd de 5390 g/mol.

Proche de l'angle d'équilibre, les ajustements sont très bons et fonctionnent bien tant que $\theta < 1,3\theta_{eq}$. Les viscosités effectives à l'équilibre (toute reportées sur la Figure III.59), qui sont les viscosités pour lesquelles le modèle d'équation (III.30) est le mieux ajusté, sont plus proches des viscosités du matériau massif.

Cependant sur certaines expériences comme celles présentées sur la Figure III.58, il semble y avoir deux angles « d'équilibre » différents sur lequel il est possible d'ajuster la courbe modèle. Pour les deux valeurs de l'angle de contact (θ_{eq} et θ_{eq}^{final}), il est possible de décrire la courbe expérimentale avec une viscosité proche de celle mesurée en volume. La présence d'un deuxième angle d'équilibre θ_{eq}^{final} plus faible que le premier angle de contact sur lequel $\theta(t)$ commence à se stabiliser semblerait être la conséquence d'une sorte de déplacement d'équilibre dont nous parlerons ultérieurement.

Pour toutes les masses de PBd que nous avons manipulées, nous avons observé un angle de contact à l'équilibre. Par conséquent, il y a *a priori* dans chacune des expériences un moment où l'angle de contact respecte les conditions de validité du modèle « proche équilibre ». Il est possible de faire l'ajustement sur toutes les masses molaires, exceptée celle de 897 g/mol (voir Figure III.57) où la variation d'angle de contact n'est pas compatible avec le modèle obéissant à l'équation (III.30) en prenant des viscosités proches de celles mesurées en volume. Dans ce cas, des interactions *a priori* non prises en compte dans ce modèle peuvent être à l'origine de cet écart avec le modèle.

B. Viscosités effectives

On reporte dans la Figure III.59 toutes les viscosités effectives η_{eff} mesurées en ajustant chacun des deux modèles sur les données expérimentales en fonction de la viscosité η_{volume} mesurée en volume

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

(voir paragraphe I.1.A.iv). Concernant le modèle près de l'équilibre, seules les valeurs obtenues près du premier angle d'équilibre θ_{eq} sont reportées.

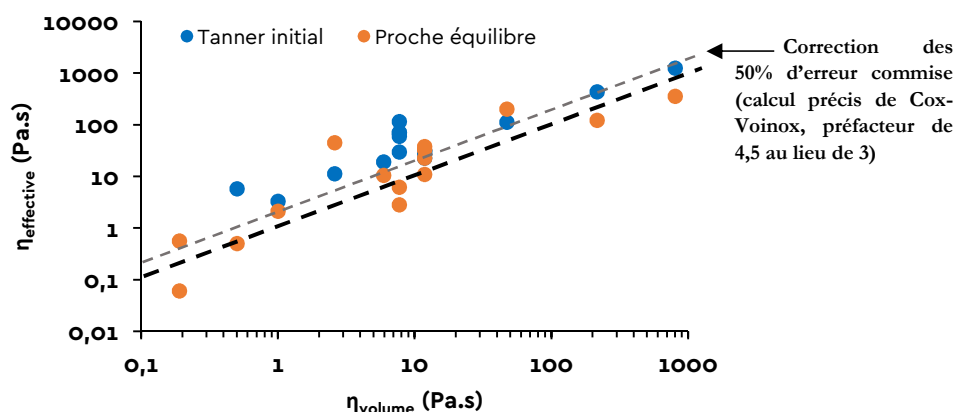


Figure III.59 : Viscosités effectives mesurées dans les deux modèles d'évolution de l'angle de contact des gouttes macroscopiques (PBd – RH 11% - SiO₂ 3 nm – 20 °C). Pour le modèle près de l'équilibre, seules les valeurs obtenues près du premier angle d'équilibre sont rapportées.

Les viscosités mesurées dans le régime de Tanner aux temps courts sont légèrement plus élevées que les viscosités mesurées en volume en rhéologie, d'un facteur d'environ 5, sauf pour les PBd les plus courts, où les viscosités sont plus élevées d'un facteur environ égal à 10 pour le PBd de 2730 g/mol ($\eta_{eff} = 5.7$ Pa.s pour $\eta_{volume} = 0.5$ Pa.s)

Le modèle « proche équilibre » donne quant à lui des viscosités plus proches de celles mesurées en volume, exception faite du PBd de 4700 g/mol ($\eta_{volume} = 2.6$ Pa.s) où nous mesurons une viscosité de l'ordre de 50 fois plus élevée à celle en volume. Nous n'expliquons pas cet écart.

Nous représentons en Figure III.60 l'évolution du rapport $\eta_{eff} / \eta_{volume}$ déduit du modèle « proche équilibre » en fonction de l'épaisseur de silice.

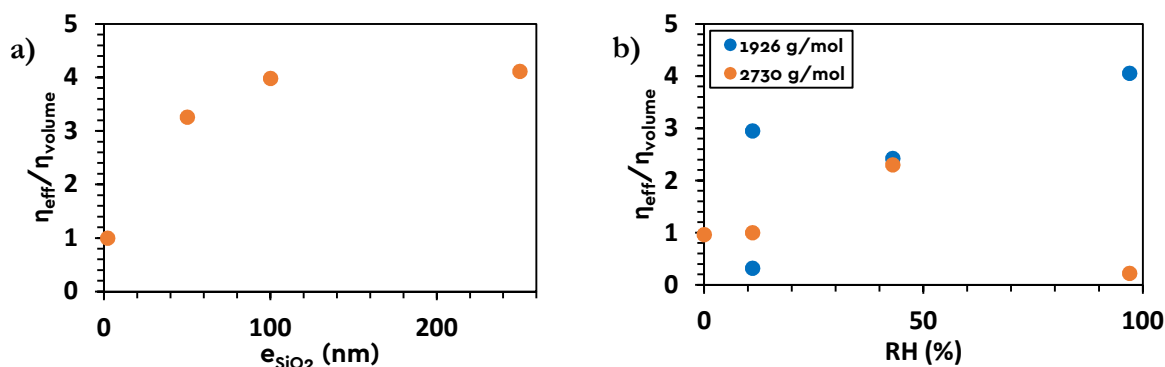


Figure III.60 : Effet de l'épaisseur de silice e_{SiO_2} (a) et de RH (b) sur la mesure de η_{eff} pour des gouttes de PBd de masse molaire 2730 g/mol.

Nous observons que η_{eff} augmente lorsque que l'épaisseur e_{SiO_2} de la couche de silice augmente et nous n'avons pas observé d'effet clair de l'humidité relative sur le rapport $\eta_{eff} / \eta_{volume}$.

Les solutions analytiques approchées de l'équation (III.22) s'ajustent bien aux parties initiales et finales des courbes d'étalement $\theta(t)$. Les viscosités correspondant aux meilleurs ajustements correspondent bien aux viscosités en volume mesurées sur les PBd dans le

chapitre II avec le modèle proche de l'équilibre, alors que le modèle de Tanner initial donne des viscosités légèrement plus élevées.

C. Déplacement de l'état d'équilibre

i. Influence de l'humidité relative

Nous avons remarqué sur le PBd ayant pour masse molaire 1926 g/mol, et uniquement sur celle-ci, que la valeur du deuxième angle de contact, θ_{eq}^{final} , dépend de l'humidité relative (voir Figure III.61). Nous avons appliqué l'équation (III.30) pour décrire la courbe expérimentale près de θ_{eq} et près de θ_{eq}^{final} . Les deux ajustements sont présentés sur la Figure III.61, pour plusieurs valeurs de l'humidité relative.

Nous pouvons voir que quelle que soit l'humidité relative, une première région peut être ajustée par un modèle exponentiel proche équilibre, avec une θ_{eq} proche de 30° et une viscosité η_{eff} à peu près égale à la viscosité mesurée en volume, et donc indépendante du RH (ce sont ces viscosités qui sont reportées sur la Figure III.59).

En revanche, pour décrire avec l'équation (III.30) l'évolution de $\theta(t)$ près du deuxième angle d'équilibre θ_{eq}^{final} , les paramètres dépendent de l'humidité relative : lorsque celle-ci augmente, la viscosité effective diminue, ainsi que l'angle de contact à l'équilibre.

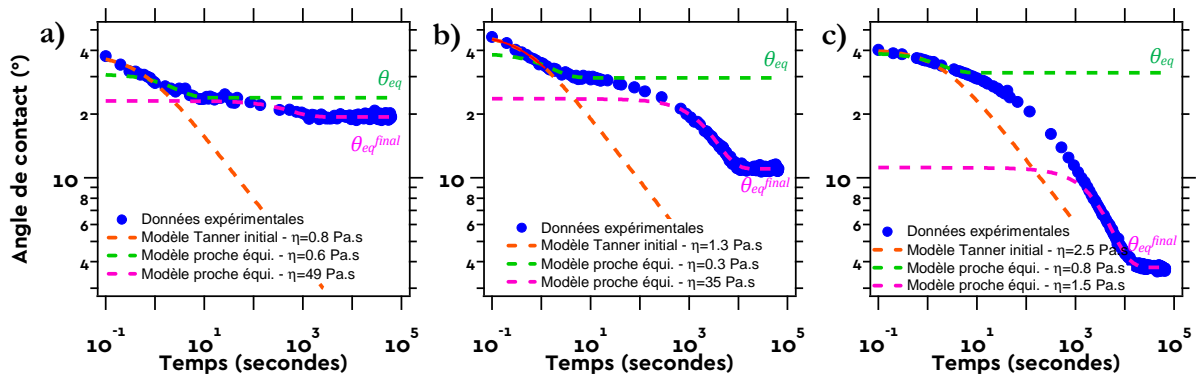


Figure III.61 : Effet de l'humidité relative sur l'évolution de l'angle de contact d'une goutte de PBd à 1926 g/mol sur un wafer de silicium recouvert de 3 nm de silice. Le modèle « Tanner initial » est adapté aux temps courts, et le modèle « proche équilibre » fonctionne lorsque la goutte est proche de l'arrêt. a) RH 11% b) RH 43% c) RH 97%

Ce deuxième régime correspond à une reprise de l'étalement de la goutte, après que celui-ci soit arrivé à un premier état d'équilibre, ou plutôt de quasi-équilibre. Après s'être arrêtée momentanément, la ligne de contact recommence à se déplacer.

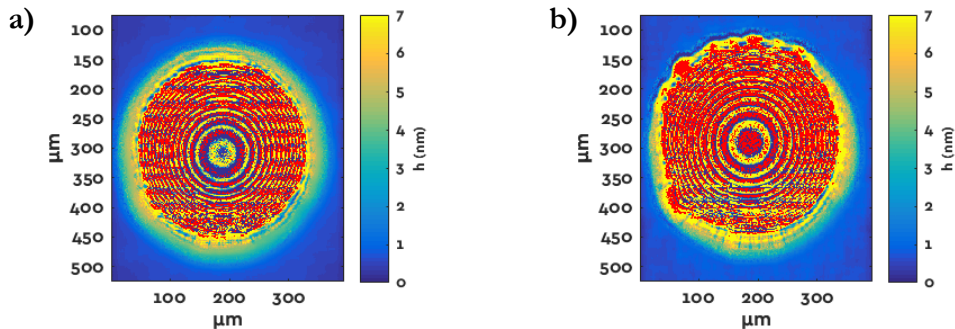


Figure III.62 : Goutte de PBd de masse molaire 1926 g/mol s'étaillant sur un wafer de silicium recouvert par une couche de 3 nm de silice sous RH 11%, 60 minutes après le dépôt (a) et 10 heures après le dépôt (b).

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

Ce phénomène de redémarrage de la ligne de contact est également observé en ellipsométrie sur le PBd de masse molaire 1926 g/mol comme on peut le voir sur la Figure III.62. La goutte, qui ne s'étalait pas après le dépôt, recommence à s'étaler sur le film secondaire après quelques heures.

ii. Influence de l'épaisseur de la couche de silice

Sur la chaîne de PBd de masse molaire la plus faible (897 g/mol), nous avons expliqué plus tôt que nous ne pouvons ajuster aucune de nos deux solutions approchées, car l'angle de contact ne varie pas comme celles-ci le prévoient. En revanche, sur la Figure III.63-a présentant l'évolution de θ de gouttes de PBd de masse molaire de 897 g/mol sur des wafers où nous avons fait varier e_{SiO_2} tout en conservant des conditions initiales proches, nous observons une plus forte variation de $\theta(t)$ dans le temps lorsque l'épaisseur de silice e_{SiO_2} est faible. Cela évoque la possibilité qu'il y ait un déplacement de l'équilibre aux petits e_{SiO_2} : diminuer l'épaisseur de silice aura un effet similaire, mais plus faible, à celui de l'humidité relative sur le déplacement de l'équilibre entre une goutte de PBD de 1926 g/mol et ses films de mouillage (voir la Figure III.61). Ce déplacement d'équilibre est également visible mais dans une moindre mesure sur la Figure III.63.b, présentant la même expérience avec des chaînes de PBd de masse molaire de 2730 g/mol.

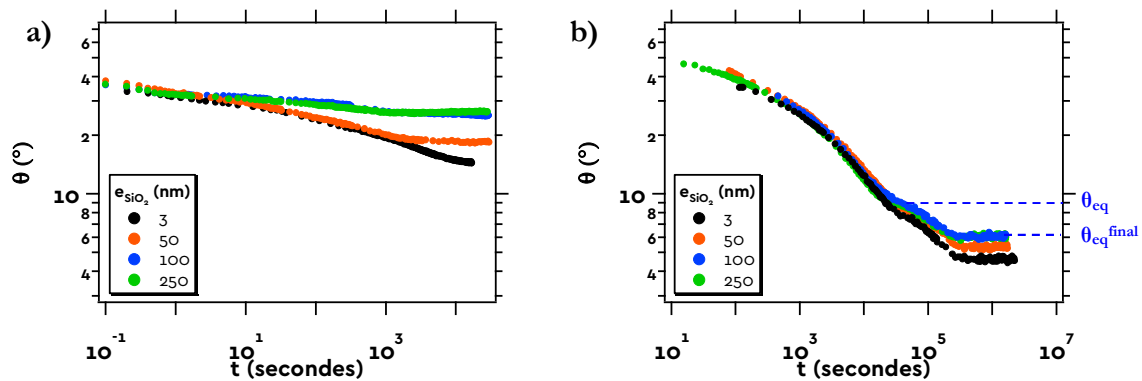


Figure III.63 : Evolution de l'angle de contact de gouttes de PBd de masse molaire de 897 g/mol (a) et de 2730 g/mol (b) pour plusieurs épaisseurs de silice recouvrant le wafer de silicium sur lequel le polymère est déposé.

L'épaisseur de silice a donc un rôle sur le déplacement de l'équilibre, particulièrement sur les faibles masses molaires de PBd comme 897 g/mol.

iii. Influence de la température

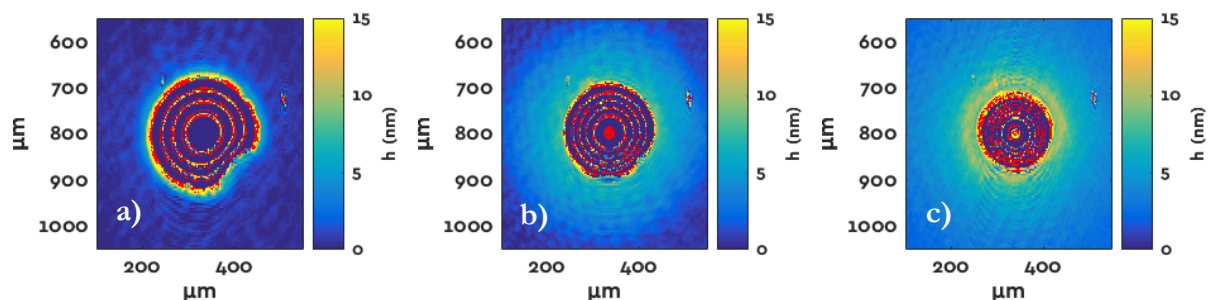


Figure III.64 : Déplacement de l'équilibre à 80°C d'une goutte de PBd de masse molaire 9130 g/mol après un premier quasi équilibre jusqu'à 100 minutes après le dépôt (a). La goutte se rétracte ensuite. b) 10 heures. c) 60 heures.

Lorsque l'étalement a lieu à 80°C, nous avons également observé en imagerie ellipsométrique un mouvement de la ligne de contact de la goutte après qu'elle est arrivée à un premier état d'équilibre, pour des masses molaires de PBd de 5390 g/mol et de 9130 g/mol (nous n'avons pas testé d'autres masses molaire à 80°C, à part 37120 g/mol où nous n'avons pas observé ce phénomène). Nous

montrons le déplacement d'équilibre sur la Figure III.64. Dans ce cas-là, la ligne de contact recule et l'angle de contact augmente. Nous n'avons pas pu faire la même expérience sur notre montage d'observation macroscopique, car il n'est pas thermostaté.

Nous observons des gouttes de PBd qui s'étalent jusqu'à arriver à un angle de quasi-équilibre θ_{eq} . Dans certaines conditions de mouillage, notamment en atmosphère humide sur les chaînes de masse molaire de 1926 g/mol, mais également lorsque e_{SiO_2} est faible ou que la température est élevée, la goutte recommence au bout de quelques heures à s'étaler, ou alors se rétracte, et un nouvel angle d'équilibre θ_{eq}^{final} est atteint. Ces dernières observations se font simultanément à l'apparition d'un film secondaire, ce dernier semble donc provoquer le déplacement de θ_{eq} vers θ_{eq}^{final} .

D. Angle de contact à l'équilibre

Nous allons dans cette partie nous intéresser aux paramètres qui pilotent θ_{eq} . Nous allons négliger les effets de déplacement de l'équilibre, car ils sont complexes et n'apparaissent pas systématiquement. Ainsi, dans cette partie, lorsque nous parlerons de θ_{eq} , il s'agit d'observations macroscopiques de l'angle correspondant à la première stabilisation de θ , après le régime de Tanner initial. Pour les observations des chaînes de PBd par imagerie ellipsométrique, la détermination est plus simple car la goutte s'arrête dans les premières minutes de l'étalement : l'angle est déjà à l'équilibre. Nous mesurons θ_{eq} avant tout éventuel déplacement d'équilibre, lorsque le rayon de la goutte ne varie pas en tout début d'étalement. Toutefois, nous ne savons pas si un déplacement d'équilibre a eu lieu pendant la durée nécessaire aux premières acquisitions.

i. Effet du volume de la goutte

Nous reportons sur la Figure III.65 les angles de contact mesurés à l'équilibre en imagerie ellipsométrique (cercles) et aussi pour les observations macroscopiques (carrés), dans les deux cas avant un éventuel déplacement de l'équilibre (symboles pleins). Nous repérons les expériences en ellipsométrie où nous ne voyons pas de film secondaire par des cercles creux.

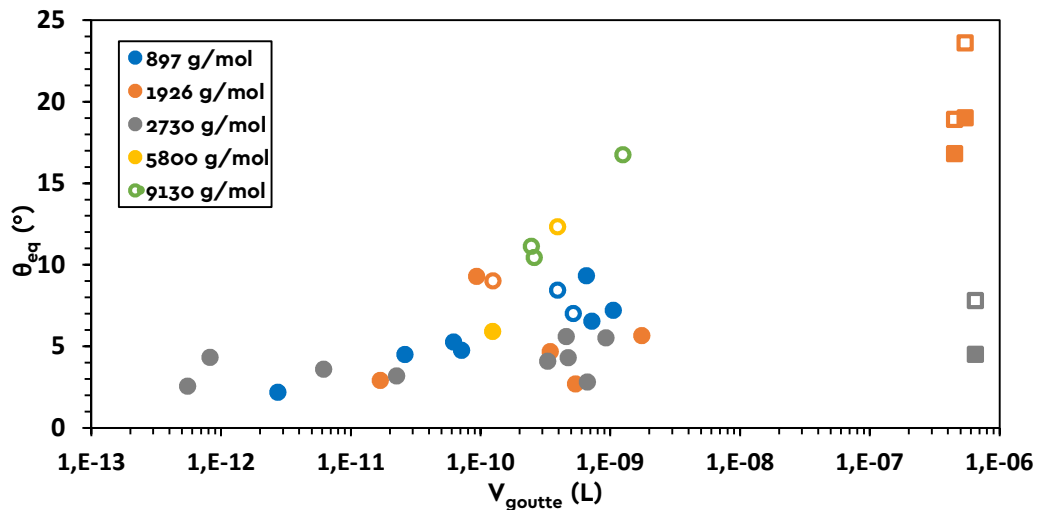


Figure III.65 : Effet du volume de la goutte sur l'angle de contact à l'équilibre pour des gouttes de PBd (RH 11% - SiO₂ 3 nm - 20°C) pour diverses masses molaires. Cercles : imagerie ellipsométrique (plein : film secondaire observé, creux : pas de film secondaire observé). Carrés : observations macroscopiques (pleins : θ_{eq}^{final} , creux : θ_{eq}).

Nous observons que θ_{eq} a tendance à augmenter lorsque l'on augmente le volume de liquide déposé. Il faut aussi noter que θ_{eq} est plus élevé lorsqu'il ne se forme pas de film secondaire.

ii. Effet de la masse molaire des chaînes de PBd

Afin d'observer l'effet de la longueur des chaînes de PBd, on représente sur la Figure III.66 θ_{eq} en fonction de la masse molaire des chaînes de PBd, en prenant la valeur donnée par l'ajustement du modèle exponentiel « proche équilibre », avant le déplacement de l'équilibre (θ_{eq}) et après (θ_{eq}^{final}), à une humidité relative de 11% et des épaisseurs de silice e_{SiO_2} de 3 nm environ.

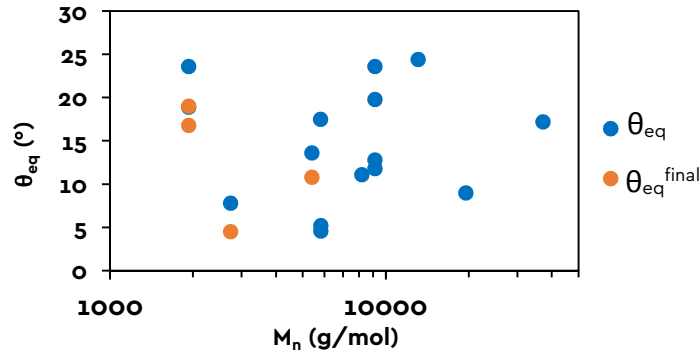


Figure III.66 : Angle de contact à l'équilibre (avant et après déplacement d'équilibre) en fonction de la masse molaire des chaînes de PBd (RH 11% - SiO_2 3 nm - 20°C)

θ_{eq} varie peu avec la masse molaire des chaînes. Nous voyons également que les effets de déplacement ne sont présents que pour les faibles masses molaires (< 6000 g/mol).

Par ailleurs, nous n'avons pas observé lors de nos expériences d'effet significatif de l'humidité relative et de l'épaisseur de la couche de silice sur l'angle de contact à l'équilibre θ_{eq} avant le déplacement de l'équilibre. Ces paramètres physiques ont cependant une influence sur la présence de ce déplacement.

iii. Effet de l'épaisseur de la couche de silice

Nous n'avons pas constaté d'effet de e_{SiO_2} sur l'angle de contact avant déplacement d'équilibre. Cependant, comme nous l'avons vu sur la Figure III.63, les phénomènes de déplacement d'équilibre dépendent de e_{SiO_2} , en particulier sur les faibles masses molaires du PBd. On représente sur la Figure III.67 les angles de contact finaux (environ 10h après le dépôt de la goutte), tenant compte des phénomènes de déplacement d'équilibre.

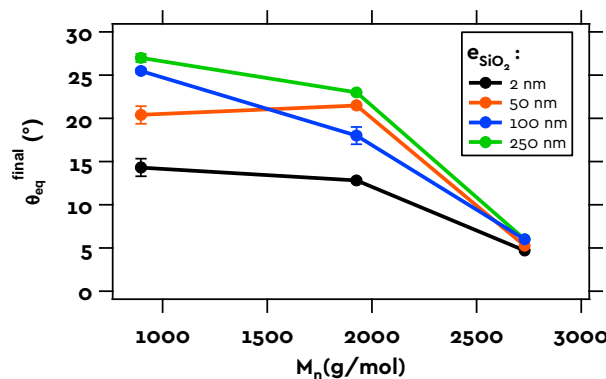


Figure III.67 : Angle de contact (tenant compte des déplacements d'équilibre) de gouttes macroscopiques de PBd en fonction de la masse molaire de la chaîne et de l'épaisseur de la couche de silice.

Nous avons vu plus tôt que le déplacement d'équilibre causé par les faibles épaisseurs de silice sur les faibles masses molaires de PBd entraîne une reprise de l'étalement de la goutte. Cela conduit donc à un abaissement de θ_{eq} . C'est l'effet que l'on observe sur la Figure III.67, l'angle de contact

est plus élevé pour les grandes épaisseurs de silice, et l'effet s'estompe lorsque la masse molaire est de 2730 g/mol.

Nous retiendrons que lorsque l'on diminue l'épaisseur de silice à la surface du wafer de silicium, on favorise les déplacements d'équilibre, surtout aux faibles masses molaires en PBd, et par conséquent θ_{eq} a tendance à diminuer également.

iv. Effet de l'humidité relative

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe III.1.C.i, lorsque l'humidité relative augmente, les phénomènes de déplacement d'équilibre sont plus prononcés pour la masse molaire particulière de 1926 g/mol (voir Figure III.61).

Cela a donc un impact sur les angles d'équilibre. Bien que la première valeur de θ_{eq} soit indépendante de RH, θ_{eq}^{final} diminue quant à lui avec le RH. C'est cependant un effet que nous avons observé seulement sur le PBd de masse molaire 1926 g/mol. Or nos caractérisations (chapitre II) n'ont pas permis d'identifier de particularité dans la structure de ces chaînes.

E. Cas particulier des petites gouttes

Nous avons remarqué en ellipsométrie que lorsqu'on dépose une toute petite goutte de PBd (moins de 10 μm de rayon), celle-ci s'étale totalement jusqu'à ce que θ soit nul, comme dans le cas du mouillage total.

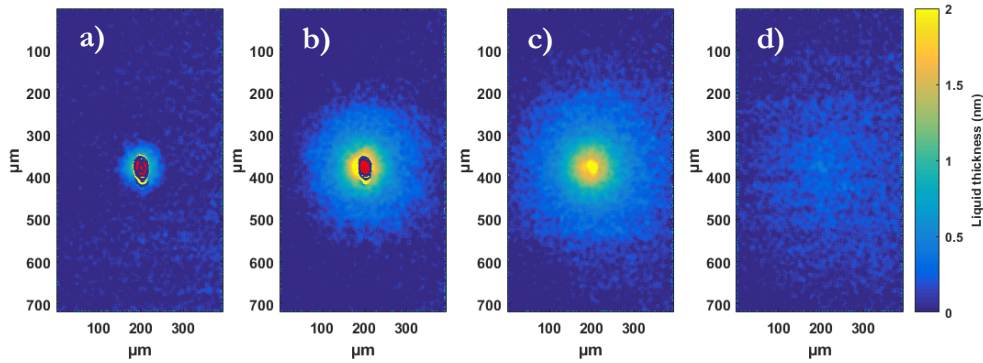


Figure III.68 : Goutte de PBd de masse de 897 g/mol sur un wafer ayant une couche de silice de 2.8 nm de silice. a) Juste après le dépôt. b) 16 minutes après le dépôt. c) 40 minutes après le dépôt. d) 120 minutes après le dépôt.

C'est une situation qui a déjà été décrite par Brochard et al. [30]. On ne peut plus négliger les pertes de liquide de la goutte allant dans le film précurseur, l'apex de la goutte fini par entrer à portée des interactions à longue portée, et la goutte se vide complètement dans son film.

F. Cas particulier des gouttes posées successivement côte à côte

Nous avons observé par imagerie ellipsométrique trois gouttes déposées successivement à 48h d'intervalle. La deuxième a été posée là où le précurseur de la première est passé, et la troisième a été déposée au niveau du front du secondaire de la première. Les cartographies d'épaisseurs correspondantes sont représentées sur la Figure III.69.

On voit que la deuxième goutte, déposée sur le film précurseur de la première, ne forme qu'un très court film secondaire comparé à la première. La troisième, elle, ne forme aucun film secondaire. Nous signalons que les gouttes déposées sont trop petites pour mesurer θ_{eq} précisément.

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

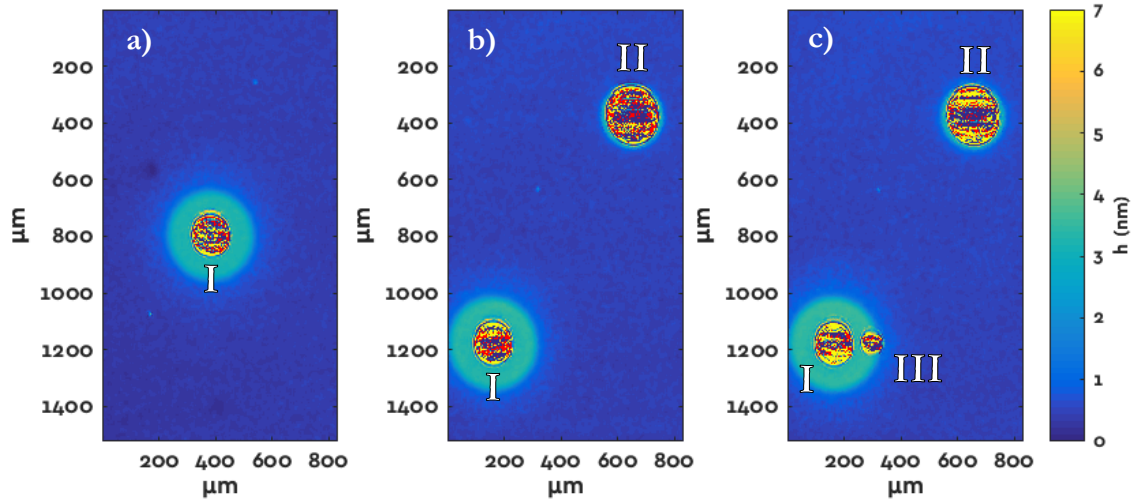


Figure III.69 : Gouttes de PBd (2730 g/mol – RH 11% - SiO_2 3.0 nm – 20°C) déposées successivement à 48h d'intervalle sur le même wafer, a) 24h après le dépôt de la goutte I, b) 24h après le dépôt de la goutte II, c) 24h après le dépôt de la goutte III.

On reporte sur la Figure III.70 les profils d'épaisseur h des gouttes I et II représentées sur la Figure III.69. Nous voyons que la goutte II commence à former un film secondaire plus court et plus tardivement que la goutte I, et que les deux films secondaires ont la même épaisseur.

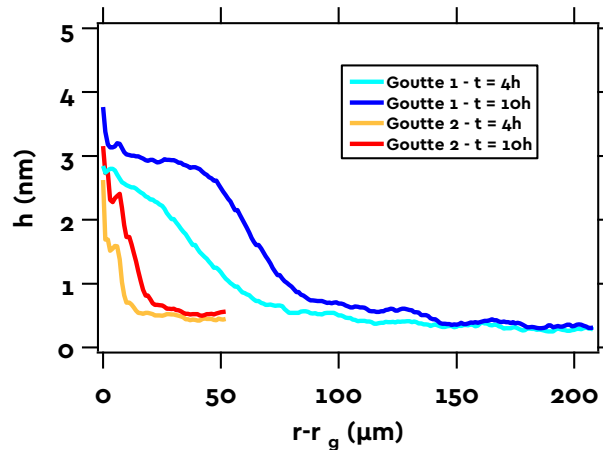


Figure III.70 : Profils d'épaisseurs $h(r-r_g)$ pour les gouttes I et II imagées sur la Figure III.69 4h et 10h après le dépôt de chacune des gouttes (PBd - 2730 g/mol – RH 11% - SiO_2 3.0 nm – 20°C).

Afin d'avoir des informations plus précises sur les différences d'angles de contact à l'équilibre entre deux gouttes posées successivement, nous répétons l'expérience précédente sur notre montage d'observation macroscopique. Les distances à parcourir par le film précurseur pour recouvrir une surface suffisamment grande étant plus importantes, nous attendons 15 jours entre le dépôt de la première goutte et celui de la seconde afin d'être certain de la déposer sur le précurseur de la première. Afin d'observer un film secondaire, nous avons déposé les gouttes sur un unique wafer recouvert de 50 nm de silice, et conduit l'expérience sous 97% d'humidité relative. Les images obtenues sont présentées sur la Figure III.71.

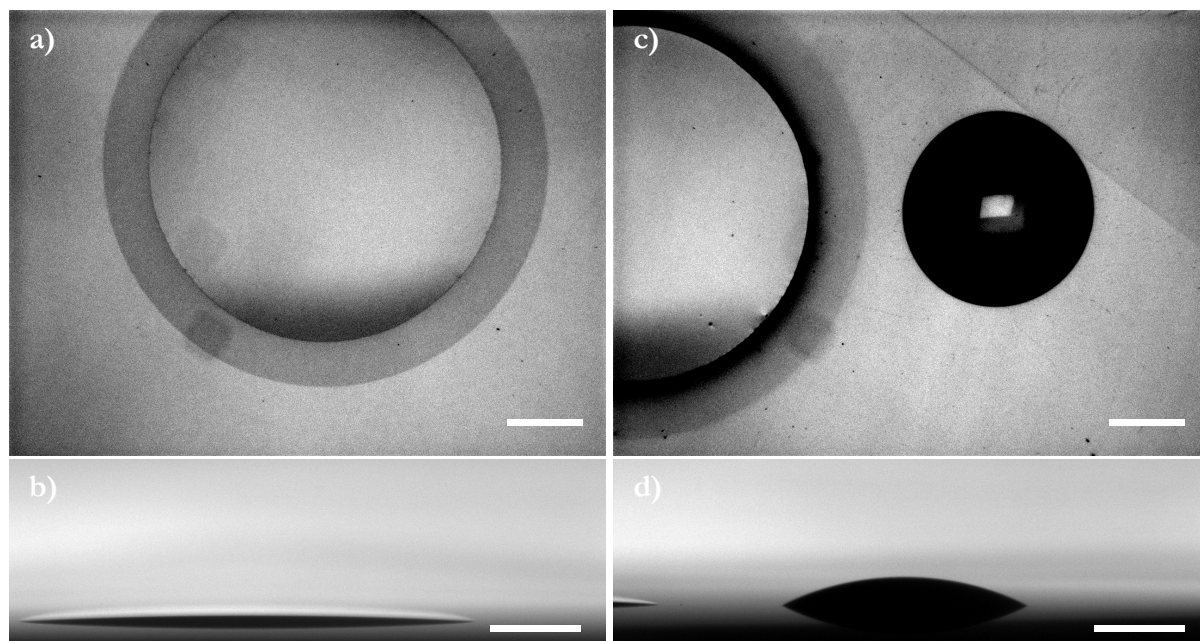


Figure III.71 : Gouttes de PBd de masse molaire 2730 g/mol déposées successivement (à deux semaines d'intervalle) sur le même wafer recouvert de 50 nm de silice, sous RH 97%, 10 heures après le dépôt. a) Première goutte, vue du haut. b) Première goutte, vue de côté, $\theta_{eq} = 3^\circ$. c) Deuxième goutte, vue du haut. d) Deuxième goutte, vue de côté, $\theta_{eq} = 25^\circ$. Barre d'échelle : 1 mm.

Encore une fois, nous voyons que la deuxième goutte posée sur le film précurseur de la première forme un film secondaire bien plus court que la première, pour la même durée après le dépôt de la goutte. Nous voyons également que son θ_{eq} est bien plus élevé pour la deuxième goutte ($\theta_{eq} = 25^\circ$) que pour la première ($\theta_{eq} = 3^\circ$).

Une goutte de PBd déposée sur le film précurseur d'une autre goutte de PBd déposée forme un film secondaire bien plus court que celui de la précédente, voire pas du tout. Les angles de contact à l'équilibre des gouttes déposées sur le film précurseur d'une autre sont également plus élevés.

4. Ce qu'il faut retenir sur des observations sur les wafers de silicium oxydés

Dans cette partie, nous allons résumer les observations menées sur les wafers de silicium oxydés.

	PDMS	PBd et PS
Film précurseur	<ul style="list-style-type: none"> • Epaisseur $h_1 \sim 1 \text{ nm} < b$ • Front : marche • Avancée selon processus de diffusion avec un coefficient de diffusion D qui dépend de h • Variation de D avec M_n non étudiée 	<ul style="list-style-type: none"> • Epaisseur $h_1 \sim 1 \text{ nm} < b$ • Front : diffus, gaz 2D • Avancée selon processus de diffusion avec un coefficient de diffusion D constant • PBd à 20°C : $D \sim M_n^{-1}$ lorsque $M_n < M_e$ $D \sim M_n^{-2,4}$ lorsque $M_n > M_e$ • PBd à 80°C : $D \sim M_n^{-1}$ • D indépendant de RH et e_{SiO_2}.

III. Mouillage de substrats de silicium oxydé par des fondus de polymère

<p>Film secondaire</p>	<p>Pas observé</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Observés sur le PBd • Ecart à la solution de l'équation de diffusion avec D constant. D dépend donc de h. • $D(h)$ présente une partie négative • Epaisseur h_2 pas ou peu dépendante de e_{SiO_2}, M_n, RH. • Instabilité • $L_2 = (D_2^* \cdot t)^{1/2}$, puis s'arrête. • Condition nécessaire mais pas suffisante : vitesse de la goutte $U < V_2^*$, avec V_2^* qui dépend de D_2^*. • Formation défavorisée par : <ul style="list-style-type: none"> - Volume de goutte V_g élevé - RH faible - e_{SiO_2} élevée - $M_n > 5800$ g/mol - T°C faible - Dépôt sur un film précurseur déjà établi • Plusieurs allures observées : en « pied », en « marche », et intermédiaire. • D_2^* décroît avec M_n, loi de variation peu claire • D_2^* est indépendant de e_{SiO_2} et RH.
<p>Goutte macroscopique</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Respecte la loi de Tanner $\theta \sim \left(\frac{\eta L}{\gamma t} \right)^{\frac{3}{10}}$ • $\eta_{eff} \sim \eta_{volume}$ • $\theta_{eq} = 0$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Respecte une loi de Tanner modifiée, tenant compte des forces à longue portée aux faibles épaisseurs de liquide : • - $\theta \gg \theta_{eq}$: Loi de Tanner classique $\eta_{eff} \sim 2 \cdot \eta_{volume}$ • - $\theta \sim \theta_{eq}$: Arrêt de θ exponentiel $\eta_{eff} \sim \eta_{volume}$ • θ_{eq} non nul • Déplacement d'équilibre : arrêt momentané de θ à θ_{eq}, puis θ tend vers $\theta_{eq}^{final} < \theta_{eq}$ (la plupart du temps) • θ_{eq} indépendant de M_n, RH, e_{SiO_2}, augmente avec V_g, et augmente lorsque la goutte est posée sur un film précurseur déjà établi • Déplacement de l'équilibre favorisé (et θ_{eq}^{final} décroît) quand M_n ou e_{SiO_2} diminue, ou RH augmente.

Chapitre IV

Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

1. Equilibre thermodynamique des fondus sur la silice

Nous allons nous intéresser dans cette partie aux différents états d'équilibre des gouttes de fondu de polymères sur la silice, en fonction des conditions expérimentales telles que le type de chaînes de polymère, leur masse molaire M_n , l'humidité relative de l'atmosphère (RH), l'épaisseur de la couche de silice sur le silicium (e_{SiO_2}) et la température.

A. Conditions de mouillage

i. PDMS sur substrat de silice

Nous avons observé que les gouttes de PDMS s'étalent sans s'arrêter pendant plusieurs dizaines d'heures, et qu'elles forment un film de mouillage devant le coin de la goutte. On peut supposer que l'état d'équilibre est un film d'épaisseur homogène sur tout le substrat. Nous sommes donc bien dans des conditions de mouillage total.

ii. PBD et PS sur substrat de silice

En revanche, lors de l'étalement des gouttes de PBD et du PS sur la silice nous observons qu'à « l'état d'équilibre », il y a coexistence entre une goutte macroscopique, avec un angle de contact θ_e non nul, et un ou plusieurs films de mouillage. En toute rigueur, on doit parler d'état de quasi-équilibre, étant donné que le film précurseur continue à avancer tant qu'il est nourri par une goutte et qu'il ne rencontre pas d'obstacle. Ce quasi-équilibre est caractéristique de conditions de mouillage bien particulières : le mouillage pseudo-partiel (voir le paragraphe I.1.A).

Ces conditions de mouillage sous entendent des interactions particulières à l'échelle des différents films de mouillage, mais aussi de la goutte macroscopique. Nous allons dans la suite de cette partie discuter de chacune de celles-ci sur les différents objets mis en jeu à l'état d'équilibre.

B. Films précurseurs

Quelles que soit les conditions d'humidité, les masses molaires, et mêmes les types de polymères, nous avons observé la formation de films précurseurs lorsque l'on a mis en contact un liquide avec de la silice en imagerie ellipsométrique. C'est la conséquence du fait que la surface de la silice est de haute énergie et qu'elle tend à se recouvrir de la plupart des liquides. Le paramètre d'étalement S est positif et élevé (de l'ordre de 100 mN/m). Le gain en énergie est tel que les chaînes se confinent dans un film précurseur, d'épaisseur donnée : h_1 .

Cette longueur h_1 est de l'ordre de 1 nm, quel que soit le type de polymère (PBD et PS en mouillage pseudo partiel, et PDMS en mouillage total). Pour le polybutadiène, cette épaisseur caractéristique est indépendante du RH, de e_{SiO_2} et de l'état d'enchevêtrement des chaînes (et de manière générale de la masse molaire des chaînes). Tous ces paramètres modifient pourtant les interactions à longues

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

portées, en modifiant les forces de VdW ou bien les effets entropiques. Cela signifie que à l'échelle de h_1 , tous les termes en énergie dans le film (et donc en pression de disjonction) sont dominés par l'effet du paramètre d'étalement S , c'est-à-dire par la chimie de surface.

L'épaisseur h_1 est inférieure au rayon de giration du PBD, ainsi qu'au diamètre a du tube de reptation quelle que soit sa masse molaire. Le film est donc confiné à une échelle plus petite que la dimension caractéristique de la chaîne lorsqu'elle est en volume. h_1 est également inférieure à b la longueur du segment de Kuhn, qui représente la plus petite échelle de longueur à partir de laquelle la chaîne polymère peut être considérée comme un enchaînement libre de maillons. Par ailleurs, h_1 varie peu avec b . Dans les films précurseurs, les chaînes sont donc en quelque sorte dépliées, écrasées sur la surface.

Cette conformation implique que la contribution de S domine dans l'énergie du film et dans la pression de disjonction pour $h < h_1$. Dans le profil d'énergie $E_{film}(h)$, c'est la zone que l'on appelle la coupure. Le paramètre d'étalement S domine toutes les autres contributions à longue portée, car cela correspond à la dernière couche moléculaire, qui, lorsqu'elle est retirée, refait apparaître la surface nue de la silice qui est de haute énergie. Le fait de ne pas observer de variations de h_1 lorsque l'on change toutes les interactions à longue portée signifie que la pente de $E_{film}(h)$ (et de $\Pi(h)$) aux épaisseurs proches de h_1 est extrêmement raide. Cela est schématisé sur la Figure IV.1. Le film précurseur étant stable dans le temps (on néglige pour le moment la présence non systématique d'instabilités sur le précurseur), avec une épaisseur h_1 , on sait que $E_{film}(h)$ présente un minimum près de h_1 , mais pas exactement à cette épaisseur, la pression non nulle dans la goutte à l'état de quasi-équilibre déplace légèrement l'épaisseur du précurseur de la position du minimum de $E_{film}(h)$.

Par ailleurs, le film précurseur étant stable, $\Pi(h)$ est nécessairement décroissante pour des épaisseurs proches de h_1 . S étant de l'ordre de 100 mN/m (voir paragraphe II.1.A.vi), nous pouvons en déduire un ordre de grandeur de la pression de Disjonction aux épaisseurs inférieures à h_1 . $\Pi(h < h_1) \sim S/h_1$, soit de l'ordre de 10^8 Pa.

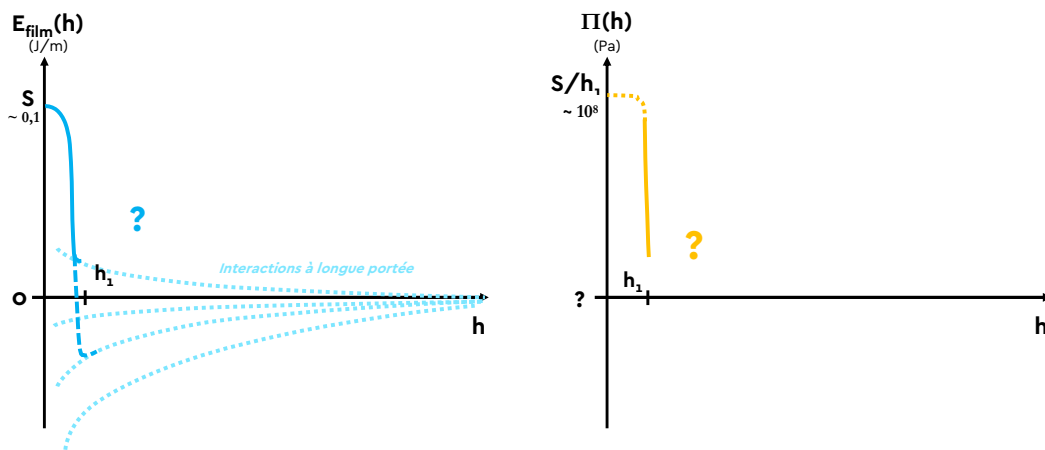


Figure IV.1 : Schéma du profil d'énergie de film et de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur de liquide sur un wafer de silicium en tenant compte uniquement du film précurseur.

Sur la Figure IV.1, on peut tracer la coupure pour $E_{film}(h)$ jusqu'à $h = 0$ car nous savons que $E_{film}(0) = S$. Cependant nous ne savons pas si la pente de $E_{film}(h)$ est constante jusqu'à épaisseur nulle, ou variable comme nous l'avons représenté. Par conséquent nous ne pouvons pas estimer ou schématiser $\Pi(h)$ pour $h < h_1$.

Nous retiendrons qu'à l'échelle du film précurseur, c'est-à-dire aux épaisseurs de liquide subnanométriques, les chaînes de polymères sont écrasées et dépliées à la surface, et seules les interactions de surface, de très courte portée, sont significatives. La pression de disjonction est très élevée (10^8 Pa). Les interactions à plus longue portée n'interviennent qu'aux plus grandes épaisseurs de polymère.

C. Angle de contact à l'équilibre

i. Cas du PDMS en mouillage total

Bien que nous n'ayons jamais attendu suffisamment longtemps pour l'observer, nous pouvons supposer que les gouttes de PDMS déposées sur la silice vont s'étaler complètement jusqu'à ce que leur angle de contact soit nul, en suivant la loi de Tanner. Cette loi suppose qu'à part les dissipations visqueuses, aucune force ne s'oppose aux forces capillaires tirant sur le coin de la goutte. Elle prédit que le rayon de la goutte et l'angle de contact varient au cours du temps selon les lois de puissance suivantes : $r_g \sim t^{1/10}$ et $\theta \sim t^{3/10}$.

Cela signifie que les forces à longue portée agissant sur le film sont répulsives : elles tendent à augmenter l'épaisseur de PDMS couvrant la surface de silice. Les forces de VdW prévues par la théorie de Lifshitz sont répulsives quelle que soit ϵ_{SiO_2} , comme nous pouvons le voir sur la Figure I.5-c. Les autres forces à longue portée pouvant s'appliquer sur les films de PDMS sont de nature entropiques, et forcément répulsives.

La force résultante sur le film de PDMS est nécessairement répulsive, et le paramètre d'étalement S étant positif par ailleurs, nous sommes en conditions de mouillage total et l'angle de contact à l'équilibre est nul. L'état d'équilibre serait un film homogène épais, dont l'épaisseur ne dépend que du volume de polymère déposé (voir paragraphe I.1.B.i)

ii. Cas du PBD et du PS en mouillage pseudo partiel

Lorsque le quasi-équilibre a lieu, la goutte ne s'étale plus sur son film. Son rayon et son angle de contact sont constants. Le flux de liquide vers la goutte lié à l'avancée du film précurseur (de l'ordre de 10^{-13} L/h) peut être négligé, et donc les pertes visqueuses associées. Dans ces conditions, il y a nécessairement un équilibre de pression entre la pression de Laplace dans la goutte, en surpression car l'interface de la goutte est courbée positivement, et la pression ressentie par le film, causée par les interactions à longue portée, c'est-à-dire l'opposée de la pression de disjonction, à la hauteur du film de mouillage :

$$P_L(R_c) = \frac{2\gamma}{R_c} = -\Pi(h_{film}) \quad (IV.1)$$

h_{film} est l'épaisseur du film en contact avec la goutte, donc h_1 en l'absence de film secondaire, et h_2 lorsqu'on en observe un. Pour le moment, nous allons simplifier le problème en considérant une expérience où il ne se forme pas de film secondaire.

En pratique, P_L varie de 10 Pa à 100 Pa dans nos expériences, nous allons voir qu'elle est négligeable devant les autres pressions mises en jeu dans les films de mouillages et raccords aux gouttes (sauf dans le cas du substrat poreux, où le rayon de courbure R_c du ménisque est très faible, de l'ordre de 10^{-8} m).

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

a. Interactions de VdW attractives

Le terme de pression de Laplace P_L étant positif, $\Pi(h_1)$ est quant à lui nécessairement négatif d'après (IV.1). Les interactions à longue portée sont attractives quand l'épaisseur de liquide est de l'ordre de celle des films de mouillage.

Par ailleurs, l'équilibre des forces horizontales au niveau du coin de la goutte, donnée par l'équation (I.53), nous donne une deuxième condition sur les interactions à longue portée :

$$\gamma(\cos \theta_{eq} - 1) = h_{film} \cdot \Pi(h_{film}) + \int_{h_{film}}^{\infty} \Pi(h) dh = I \quad (IV.2)$$

Ici, $h_{film} = h_1$. Maintenant, supposons que les forces de VdW sont les seules interactions à longue portée dans le système. C'est une hypothèse qui est souvent rencontrée dans la littérature ([30],[38]). Nous noterons $E_{vdw}(h)$ et $\Pi_{vdw}(h)$ l'énergie et la pression de disjonction qui leur sont associées. Pour $h > h_{film}$, nous supposons que la contribution des énergies interfaciales, contenue dans S , est négligeable dans l'énergie surfacique du film $E_{film}(h)$. Nous allons donc estimer quelle serait l'amplitude des interactions de VdW si elles étaient les seules forces à longue portée en jeu. Pour cela, nous estimons la constante d'Hamaker apparente A_{app} correspondante.

Dans ce cas, l'énergie du film et la pression de disjonctions apparentes ont les expressions suivantes:

$$E_{vdw} = -\frac{A_{app}}{12\pi h^2}, \quad \Pi_{vdw} = -\frac{A_{app}}{6\pi h^3} \quad (IV.3)$$

Pour que l'équilibre de pression posé par l'équation (IV.1) soit possible, il faut que $\Pi(h)$ passe par des valeurs négatives. On en déduit que A_{app} est négatif.

Dans nos expériences de mouillage avec une goutte de PBd en quasi équilibre avec un film précurseur (et sans film secondaire), on mesure des valeurs typiques de θ_{eq} et de h_1 égales à 10° et 1 nm respectivement pour des épaisseurs de silice supérieures à 20 nm. En appliquant la relation (IV.2), on en déduit la constante de Hamaker A_{app} apparente :

$$A_{app} = -\gamma(\cos \theta_{eq} - 1) \cdot (4\pi h_1^2) \quad (IV.4)$$

Et donc, pour $\gamma = 30$ mN/m (voir paragraphe II.1.A.v), on trouve $A_{app} = 5,7 \cdot 10^{-21}$ J. C'est une valeur très proche de celles que l'on peut calculer pour le polybutadiène par ailleurs en utilisant théorie de Lifshitz[12] (voir I.1.B), où on trouve des valeurs de $A_{théo}$ égale à $5,3 \cdot 10^{-21}$ J.

Lorsque l'épaisseur de la couche de silice est faible (inférieure à 10 nm), il faut aussi tenir compte des interactions avec le silicium sous-jacent à la silice dans les interactions de VdW, et l'expression de $E_{vdw}(h)$ est plus complexe (cf. équation (I.31)). Pour ces wafers, $E_{vdw}(h)$ ne varie plus de façon monotone. Aux faibles épaisseurs, les interactions avec la silice dominant et $E_{vdw}(h)$ est négatif et croissant. En revanche, aux grandes épaisseurs, ce sont les interactions avec le silicium qui dominent et E_{vdw} devient positif. Dans ce régime, $E_{vdw}(h)$ passe par un maximum (voir Figure I.5-a et Figure I.5-b).

Ce changement de profil de $E_{vdw}(h)$ ne semble pas affecter les valeurs de θ_{eq} et de h_1 mesurées dans nos expériences de mouillage avec le PBd. Elles restent comparables à celles mesurées pour des épaisseurs de silice importantes (10° et 1 nm). On en déduit que les valeurs de θ_{eq} sont bien fixées par les interactions qui dominent aux faibles épaisseurs $h = h_1$. A ces épaisseurs, la contribution des interactions de VdW à la pression de disjonction est bien négative et dominée par les interactions avec la couche de silice, dont l'épaisseur e_{SiO_2} reste toujours inférieure à celle des films de

mouillage. Ainsi, nous considérerons que le profil d'énergie pour h proche (et supérieur) à h_1 est décrit par le potentiel de VdW décrit par (IV.3) avec $A_{app} = 5,7 \cdot 10^{-21}$ J.

On peut ainsi calculer la pression de disjonction $\Pi_{vdw}(h_1)$ associée à cette valeur de A_{app} (IV.3) à l'épaisseur de film h_1 . Elle est de l'ordre de 10^6 Pa, pour toutes les épaisseurs de silice considérées dans ce travail.

b. Profil global d'énergie : énergies interfaciales et VdW.

Comparons la valeur de la pression imposée par les forces de VdW $\Pi_{vdw}(h_1)$ à la pression de Laplace P_L dans la goutte. Expérimentalement, le rayon de courbure R_c de l'interface des gouttes varie de 100 à 1000 μm , et ainsi, P_L varie de 10 à 100 Pa, ce qui est considérablement plus faible que la valeur absolue de $\Pi_{vdw}(h_1)$ (de l'ordre de 10^6 Pa). Or, l'équation (IV.1) impose que $\Pi(h_1) = -P_L$. Un film d'épaisseur h_1 est donc soumis à une pression intermédiaire entre la contribution attractive de VdW et la contribution répulsive de la coupure moléculaire à S .

Nous avons vu dans la section IV.1.B que cette dernière contribution se traduit par une coupure sur la courbe $E_{film}(h)$ qui présente une pente (négative) de valeur absolue très élevée entre 0 et h_1 de l'ordre de $S/h_1 \sim 10^8$ J/m³. Sur la Figure IV.2, nous raccordons ces deux profils d'énergie : ceci impose l'existence d'un minimum pour $E_{film}(h)$.

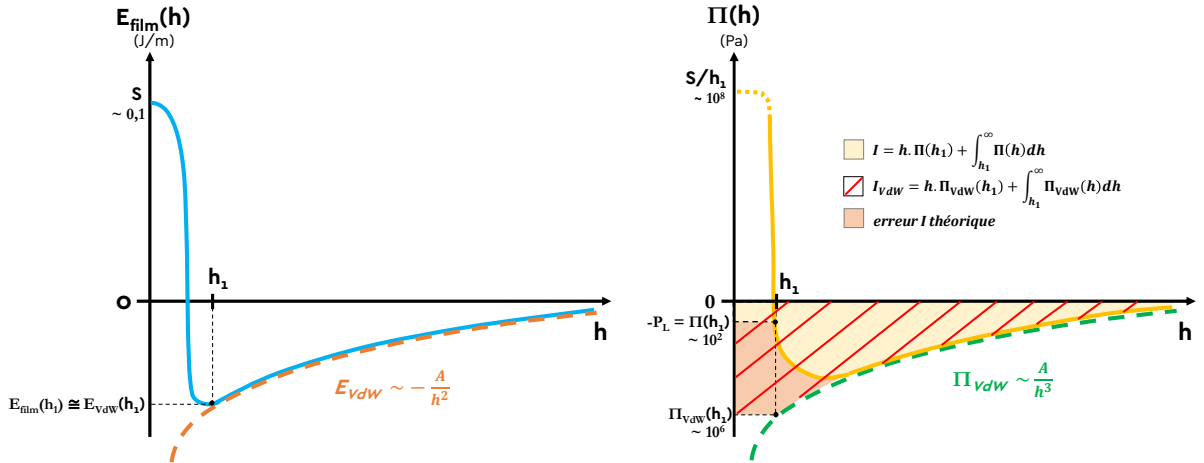


Figure IV.2 : Allures de $E_{film}(h)$ et de $\Pi(h)$ sur un wafer de silicium en tenant compte uniquement des interactions de VdW attractives et de la coupure aux petites épaisseurs.

Ainsi, dans toutes nos expériences sur les wafers de silicium oxydés, la pression de Laplace P_L n'a pas de rôle sur la pression dans le film, car $\Pi_{vdw}(h_1)$ est 4 ordres de grandeurs plus élevé que P_L . P_L peut alors être considérée comme quasi nulle, et h_1 est simplement déterminé par la compétition entre VdW et les forces interfaciales (et est donc très proche de l'épaisseur du minimum d'énergie des forces à longue portée E_{film}).

Comme on ne connaît pas la forces des interactions de surface, nous pouvons faire l'hypothèse que seules les forces de VdW contribuent à l'équation (IV.2). C'est ce que l'on a fait pour écrire l'équation (IV.4), et l'erreur commise est de l'ordre de la différence ($I_{vdw} - I$), qui est l'aire représentée en orange sur la Figure IV.2, où I (aire en jaune sur la même figure) et I_{vdw} (hachuré en rouge) sont donnés par :

$$I = -P_L \cdot h_1 + \int_{h_1}^{\infty} \Pi(h) dh, \quad I_{vdw} = \Pi_{VDW} \cdot h_1 + \int_{h_1}^{\infty} \Pi_{VDW}(h) dh \quad (IV.5)$$

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

Ne considérer que des interactions de Van der Waals induit une surestimation de I . Celle-ci peut se réécrire $I = -h_1 P_L + E_{film}(h)$. La valeur absolue de I_{vdw} a été surestimée, principalement à cause du terme $h_1 \Pi_{vdw}(h_1)$ car $E_{film}(h_1)$ est peu différent de $E_{vdw}(h_1)$, comme on peut le voir sur le schéma en Figure IV.2. Cela aboutit à une sous-estimation de la constante de Hamaker. On corrige donc la valeur de A_{app} :

$$A_{app} = -12\pi h_1^2 [\gamma(\cos\theta_{eq} - 1) + P_L \cdot h_1] \quad (IV.6)$$

Pour des valeurs de $\gamma = 30$ mN/m, $P_L = 10$ Pa, $\theta_{eq} = 10^\circ$ et $h_1 = 1$ nm, typiques lors de nos observations, on trouve valeur corrigée de $A_{app} = 1,7 \cdot 10^{-20}$ J au lieu de $5,7 \cdot 10^{-21}$, ce qui reste proche de $A_{théo} = 5,3 \cdot 10^{-21}$ J.

Pour les wafers ayant une épaisseur de silice inférieure à 10 nm, les interactions de VdW sont dominées par les interactions avec la silice aux petites valeurs de h . Dans ce régime, les profils $E_{film}(h)$ et $\Pi(h)$ ont des allures comparables à ceux décrits pour les grandes épaisseurs de silice. La coupure imposée à l'échelle du monomère aura donc le même effet sur $E_{film}(h_1)$ et $\Pi(h_1)$.

En revanche, aux grandes valeurs de h , $E_{film}(h)$ et $\Pi(h)$ ont une partie répulsive due aux interactions avec le silicium. Les profils $E_{film}(h)$ et $\Pi(h)$ ainsi attendus pour des PBD déposés sur des wafers recouverts d'une petite épaisseur de silice sont représentés sur la Figure IV.3. Pour $h > h_1$, $E_{film}(h)$ et $\Pi(h)$ suivent l'équation (I.31).

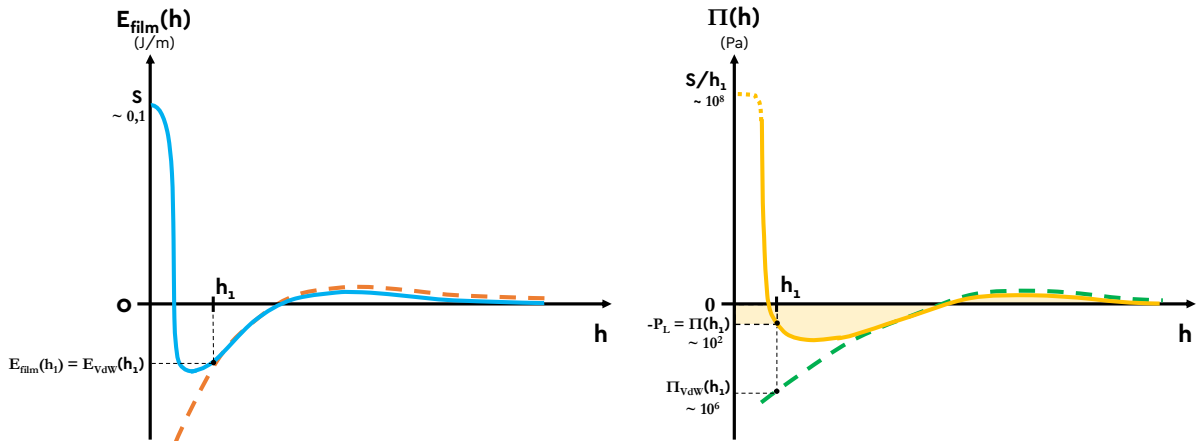


Figure IV.3 : Allures de $E_{film}(h)$ et de $\Pi(h)$ sur un wafer de silicium en tenant compte de toutes les interactions de VdW et de la coupure aux petites épaisseurs.

c. Interactions supplémentaires liées au confinement des chaînes

Par ailleurs, aux épaisseurs typiques du film précurseur de mouillage, les chaînes sont confinées. L'expression de l'énergie correspondant à cette perte d'entropie n'est pas triviale, car l'expression (I.36) décrite dans le chapitre I omet de prendre en compte certaines interactions. Le calcul détaillé est mené en annexe 1, et nous retiendrons ici que lorsque $h \sim h_1$, si l'énergie répulsive liée aux changements d'entropie des chaînes est de l'ordre de 10^{-3} J/m² pour le PBD, il faut aussi prendre en compte dans l'énergie de confinement des interactions attractives supplémentaires, liées à l'adsorption des chaînes sur le substrat, dont l'énergie correspondante est au moins du même ordre de grandeur que les effets entropiques (10^{-3} J/m²) et donc compense la perte d'entropie.

Il est cependant important de noter que la contribution entropique ne doit intervenir que pour $h \sim h_1$, car elle s'annule [45] dès que l'épaisseur du film atteint celle du tube de reptation, soit a , de

l'ordre du nm pour le PBd. Il n'existe pas à notre connaissance de discussion précise dans la littérature à ce sujet, et nous ne chercherons pas à aller plus loin dans cette discussion.

d. Récapitulatifs des profils d'énergie et de pression liés aux interactions à longue portée dans les polymères étudiés dans ce travail.

Nous représentons sur la Figure IV.4 un résumé des conclusions que nous avons tirées sur les profils $E_{film}(h)$ et $\Pi(h)$ grâce à l'état de quasi-équilibre du système, pour e_{SiO_2} de l'ordre de 3 nm. Pour les e_{SiO_2} plus épais, le résultat est le même, à la différence des lobes positifs de $E_{film}(h)$ et $\Pi(h)$ aux grandes épaisseurs qui sont absents.

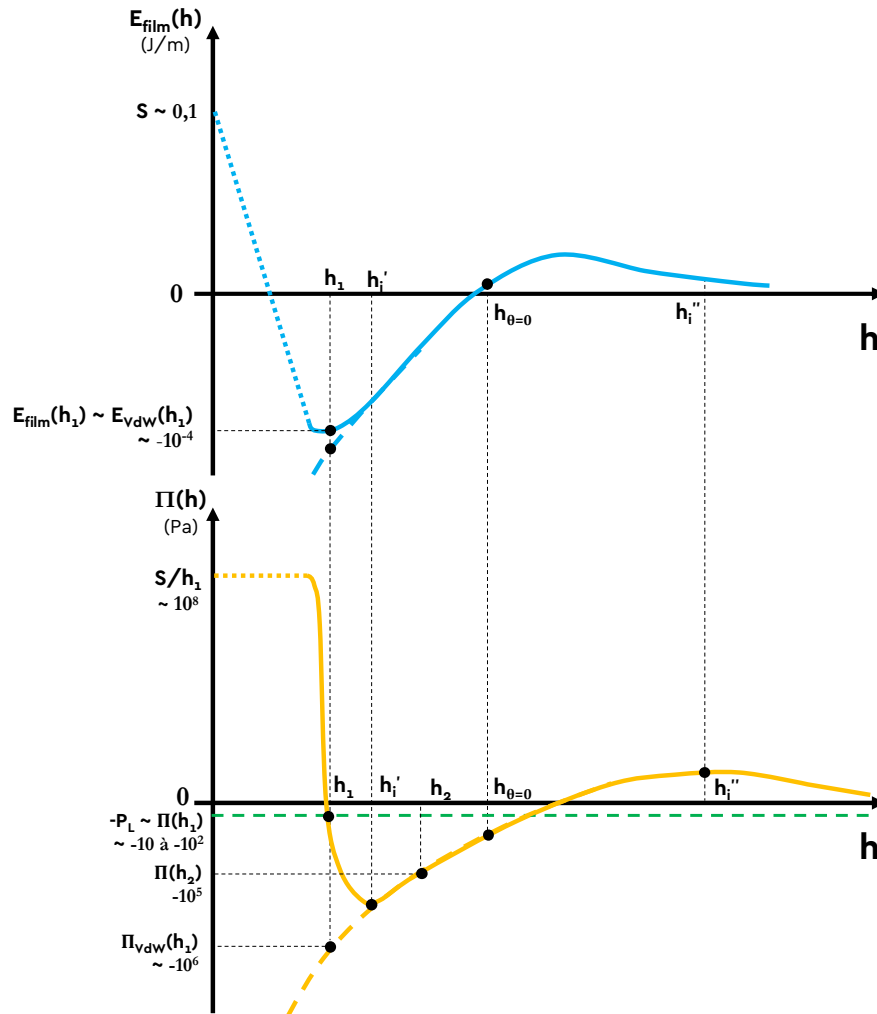


Figure IV.4 : Schéma récapitulatif des allures de $E_{film}(h)$ et de $\Pi(h)$ pour $e_{SiO_2} \sim 3$ nm.

Aux épaisseurs de liquide supérieures à celle du film précurseur, notamment au niveau du raccord avec la goutte, les interactions à longue portée dominent, et sont l'addition d'un terme de VdW attractif (interactions avec la silice), un terme de VdW répulsif (interaction avec le silicium) ainsi qu'un terme entropique répulsif lié au confinement des chaînes de polymère, que nous incluons dans la coupure aux petites épaisseurs.

La somme de ces termes a nécessairement une partie attractive, sans quoi il n'y aurait pas de forces qui empêcheraient la goutte macroscopique de continuer à s'étaler jusqu'à ce que son angle de contact soit nul.

Nous allons voir maintenant en quoi cette partie attractive peut permettre de comprendre les films secondaires.

D. Présence d'un film secondaire dans le cas du mouillage pseudo partiel

Dans nos expériences de mouillage avec le PBD, la goutte est dans de nombreux cas en contact avec un film secondaire, lui-même relié à un film précurseur. Nous allons analyser dans cette partie l'effet de ce film secondaire sur l'état d'équilibre du système

i. Instabilité

On remarque dans des conditions de mouillage pseudo partiel qu'il y a dans l'allure de $\Pi(h)$ deux épaisseurs de liquide permettant *a priori* d'équilibrer la pression dans la goutte avec celle dans le film. Par contre, seulement une seule (h_1) permet un équilibre sur une portion décroissante de la pression de disjonction, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I (équation (I.57)). Rappelons qu'un film est instable dynamiquement si son épaisseur h est situé sur une partie croissante de $\Pi(h)$, donc si h est compris entre h_i' et h_i'' tels que défini sur la Figure IV.4.

Nous observons lorsque la goutte ne s'étale pas trop rapidement (vitesse de la ligne de contact inférieure au $\mu\text{m/s}$) la formation et l'avancée de films secondaires, plus épais que les films précurseurs. Ceux-ci sont, contrairement aux films précurseurs, instables et leur surface finit par devenir texturée au bout de quelques heures.

Ces films secondaires correspondent à la branche instable (croissante) de $\Pi(h)$ et donc à des épaisseurs de film plus importantes que celle du film précurseur.

ii. Angle de contact à l'équilibre

Lorsqu'il se forme un film secondaire, la goutte est en contact avec celui-ci. Par conséquent, l'angle de contact à l'équilibre est modifié : d'après l'équation (IV.2), h_{film} passe de h_1 à une valeur comprise entre h_i' et h_i'' que l'on appelle h_2 . Par conséquent, la valeur absolue de I diminue, et donc θ_{eq} diminue. L'équilibre des forces horizontales au coin de la goutte prédit donc que la présence d'un film secondaire abaisse l'angle de contact à l'équilibre. C'est très exactement ce qu'on observe sur la Figure III.65, où on peut voir que θ_{eq} est plus élevé lorsque l'on n'observe pas de film secondaire. De même, lorsque l'on dépose une goutte sur un film précurseur déjà établi, on ne forme pas de film secondaire (ou alors un très court) et θ_{eq} est plus élevé (voir Figure III.71).

h_2 étant supérieur à h_1 , nous pouvons donc *a priori* négliger la coupure aux épaisseurs proches de h_2 , et donc $E_{Film}(h_2) \sim E_{vdW}(h_2)$, donné par l'équation (I.31), et $\Pi(h_2) \sim \Pi_{vdW}(h_2)$, donné par l'équation (I.32).

$$E_{Film}(h_2) = -\frac{A_{SiO_2}}{12\pi h_2^2} + \frac{A_{SiO_2} - A_{Si}}{12\pi(h_2 + e_{SiO_2})^2} \quad (I.31)$$

$$\Pi(h) = -\frac{dE_{vdW}}{dh} = -\frac{A_{SiO_2}}{6\pi h^3} + \frac{A_{SiO_2} - A_{Si}}{6\pi(h + e_{SiO_2})^3} \quad (I.32)$$

Nous sommes donc en mesure de tracer la valeur de l'angle de contact en fonction de l'épaisseur h du film, en considérant les interactions de VdW, d'après l'équation (I.55) :

$$\gamma(\cos \theta_e - 1) = h \cdot \Pi(h) + E_{film}(h) \quad (I.55)$$

On reporte sur la Figure IV.5 les valeurs de θ_{eq} calculées en prenant $\gamma = 30 \text{ mN/m}$, $A_{SiO_2} = 1,7 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ (voir IV.1.C.ii.b), et $A_{Si} = -1,9 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (Tableau I.2).

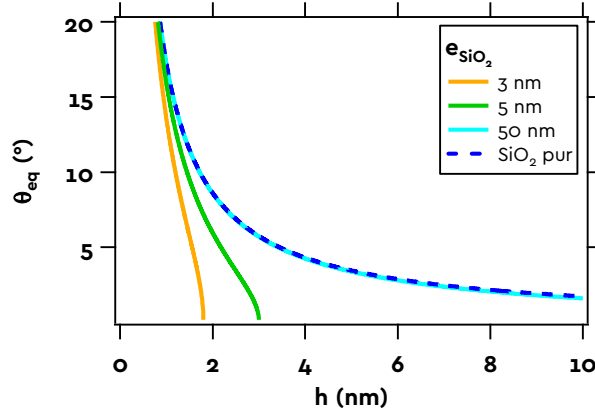


Figure IV.5 : Angle de contact à l'équilibre calculé par l'équation (I.55) avec $A_{SiO_2} = 1,7 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ et $A_{Si} = -1,9 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, en fonction de l'épaisseur h du film et de l'épaisseur de silice e_{SiO_2} .

Nous visualisons bien la tendance expliquée plus tôt : lorsque l'épaisseur h du film en contact avec la goutte augmente, comme lorsque le film secondaire se forme, l'angle de contact à l'équilibre diminue.

Cependant, si nous regardons la valeur de θ_{eq} prévue par l'équation (I.55) pour $h = 3 \text{ nm}$, nous voyons qu'à $e_{SiO_2} = 3 \text{ nm}$, θ_{eq} est nul. Cela signifie que l'énergie liée uniquement aux interactions de VdW (équation (I.31)) et la pression de disjonction correspondante (équation (I.32)) injectées dans l'équation (I.55) prévoient la bonne tendance, mais de manière non quantitative, probablement en raison des approximations sur l'extensivité des potentiels d'interactions de VdW entre molécules réalisées lorsque l'on a calculé l'équation (I.55), d'autant plus grossières qu'ici nous étudions un système à 3 interfaces en interactions.

Nous signalons que pour ce calcul, nous n'avons pas utilisé la valeur de la constante de Hamaker A_{SiO_2} prévue par la théorie de Lifshitz[72] (égale à $5,4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$), mais la valeur obtenue à partir des observations d'équilibres de gouttes avec leur films précurseurs (voir IV.1.C.ii.b). La valeur de prévue par la théorie donne des angles d'équilibre plus faibles (de l'ordre de $10\text{-}15^\circ$ dessous) d'après l'équation (I.55). L'écart entre les observations expérimentales et les valeurs prédites par l'équation (I.55) ne s'explique donc pas par le choix de la constante de Hamaker A_{SiO_2} .

De la même façon, si dans l'équation (I.55) on prend $\Pi(h_2) = 0$, on décale les angles d'équilibre θ_{eq} prédits d'environ $8\text{-}10^\circ$ vers les petits angles : négliger la pression de disjonction dans le film secondaire ne rend pas les prédictions plus quantitatives.

Enfin, la Figure IV.5 permet d'expliquer les angles d'équilibre θ_{eq} très élevés (25°) observés sur les gouttes posées sur des films précurseurs déjà établis (voir Figure III.71) et qui ne forment pas de films secondaires. En comparaison, une goutte ayant été déposée sur un wafer de silicium oxydé ne formant pas de film secondaire a un angle de contact à l'équilibre typique de 10° . Nous supposons qu'une goutte déposée sur un film précurseur préétabli ne forme pas elle-même de film précurseur. Elle voit donc un film d'épaisseur $h_p < h_1$ qui est l'épaisseur du film primaire au niveau du raccord. Par conséquent, la goutte est en équilibre avec un film plus fin, ce qui augmente l'angle de contact à l'équilibre d'après la Figure IV.5.

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

Nous observons que les angles de contact à l'équilibre diminuent lorsque l'épaisseur du film au niveau du raccord augmente et donc en présence de films secondaires h_2 qui traduisent des énergies relatives aux forces à longue portée qui diminuent avec l'épaisseur du film. Néanmoins, les comparaisons quantitatives restent difficiles.

Nous signalons également que les raisonnements effectués dans cette partie ne tiennent pas compte de la dynamique et ne peuvent donc pas prévoir les structures des films de mouillage, qui peuvent être différentes alors que $\Pi(h)$ est inchangée, comme nous l'avons observé par exemple en Figure III.71. Cependant, une fois que le système a adopté une structure qui ne varie plus, la description du problème en régime quasi-stationnaire est adaptée, excepté ce qui concerne les équilibres de pression, complexes à interpréter lorsque nous sommes proches des différents raccords.

E. Ce qu'il faut retenir sur l'équilibre entre la goutte et les différents films de mouillage

	PDMS : mouillage Total	PBD : mouillage pseudo partiel
S	positif	positif
E(h) et $\Pi(h)$		
Film pré-curseur	$h_1 < b$ fixée par potentiel de VdW et interactions répulsives à courte portée (taille monomère minimale, changement entropique des chaînes)	
θ_{eq}	$\theta_{eq} = 0$ pas de goutte à l'état d'équilibre	θ_{eq} non nul fixé par : - Equilibre des forces horizontales au coin de la goutte - Equilibre des pressions $P_L = -\Pi(h_1)$
Film secondaire	- Equilibre stable d'après profil d'énergie de VdW complexe (Cazabat et al. [17]) - Effet de glissement et de mobilité des chaînes à la surface (Léger et al. [26], Bruinsma [56])	- Instabilité qui se produit sur des épaisseurs $h > h_1$ telles que $d\Pi/dh > 0$ - Equilibre de pression du film secondaire avec la goutte et le film précurseur, complexe à interpréter à cause des raccords

2. Dynamique d'avancée du film précurseur

A. Mécanisme de diffusion pilotant l'avancée des films précurseurs de PBd et de PS

Nous avons vu dans la section III.1.B que l'avancée des films précurseurs de PBd (et de PS) obéit à une loi de diffusion avec un coefficient de diffusion indépendant de l'épaisseur du film et de la densité des chaînes de PBd. Nous discutons dans cette partie de la cause de ce mécanisme. *A priori*, la dissipation peut être répartie dans le film précurseur et non localisée au raccord.

i. La dissipation ne se fait pas au niveau du coin de la goutte.

Dans des travaux récents [73], Brochard-Wyart et al. établissent qu'un agrégat sphérique de cellules déposé sur une lame de verre agit comme une goutte de liquide en mouillage total : il se forme une monocouche de cellule au-devant de la goutte, qui avance selon un processus de diffusion. Dans ce cas, cette diffusion met en jeu un mécanisme de perméation, c'est-à-dire que les dissipations sont localisées au niveau du coin de la goutte, où les cellules (ou dans notre étude les chaînes de polymère) diffusent les unes entre les autres dans le coin avant d'être confinées dans le film, où les dissipations d'énergie ne sont pas significatives.

Ce mécanisme met en évidence, dans la géométrie équivalente à la nôtre, un film dont l'avancée est donnée par un coefficient de diffusion dépendant du rayon de la goutte :

$$L_{film}^2 = D_{perm} \cdot t, D_{perm} = \frac{S \cdot r_g}{\eta} \quad (IV.7)$$

Dans ce modèle, D_{perm} est proportionnel au rayon de la goutte.

Nous avons observé sur la Figure III.30 que D est indépendant de r_g , donc cela invalide un mécanisme de perméation au niveau du coin de la goutte dans notre étude de l'écoulement de fondu de polymère.

ii. Dissipation dans le film précurseur

Nous avons observé que, à température ambiante, sur la Figure III.28-c, et pour les masses molaires $M > M_e$, le produit $D \cdot \eta_{volume}$ est proportionnel à la masse des chaînes, et donc à leur longueur. On a donc :

$$D \cdot \eta_{volume} \sim N \quad (IV.8)$$

Or, dans le cas d'une chaîne de polymère idéale, on sait que (d'après [43], équation 2.14 et 7.120) :

$$\eta_{volume} \approx G_e(M_e) \cdot \tau_{rep} \propto N^{3,4} \quad (IV.9)$$

On en déduit que :

$$D \propto N^{-2,4} \quad (IV.10)$$

Nous comparons à température ambiante, le coefficient de diffusion du film précurseur des chaînes PBd avec le coefficient d'autodiffusion D_{auto} du PBd, correspondant au coefficient de diffusion du mouvement du centre de masse d'une chaîne enchevêtrée qui rept dans son tube. D_{auto} a pour expression (Colby et al. [43], équation 9.132) :

$$D_{auto} = \frac{\langle R^2 \rangle}{\tau_{rep}} = \frac{Nb^2}{\tau_{rep}} \propto N^{-2,4} \quad (IV.11)$$

D_{auto} varie donc selon la même loi de puissance en fonction de la masse molaire que D . Cela signifie qu'à 20°C, le mouvement des longues chaînes PBd dans le film précurseur s'apparenterait à celui

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

d'une chaîne qui diffuse en contournant des obstacles comme le fait une chaîne enchevêtrée dans le matériau massif. Leur centre de masse se déplacerait donc d'une distance $\langle R^2 \rangle$ avec un temps caractéristique τ qui varierait en $N^{3,4}$:

$$D_{auto} = \frac{\langle R^2 \rangle}{\tau} \propto N^{-2,4} \quad (IV.12)$$

La Figure IV.6-a compare les coefficients de diffusion D que nous avons mesurés sur les films précurseurs à 20°C aux valeurs de D_{auto} rapportées dans la littérature ([74]–[76]) sur des échantillons massifs de PBd de différentes longueurs à 20°C et 30°C. D est du même ordre de grandeur (légèrement supérieur) que D_{auto} .

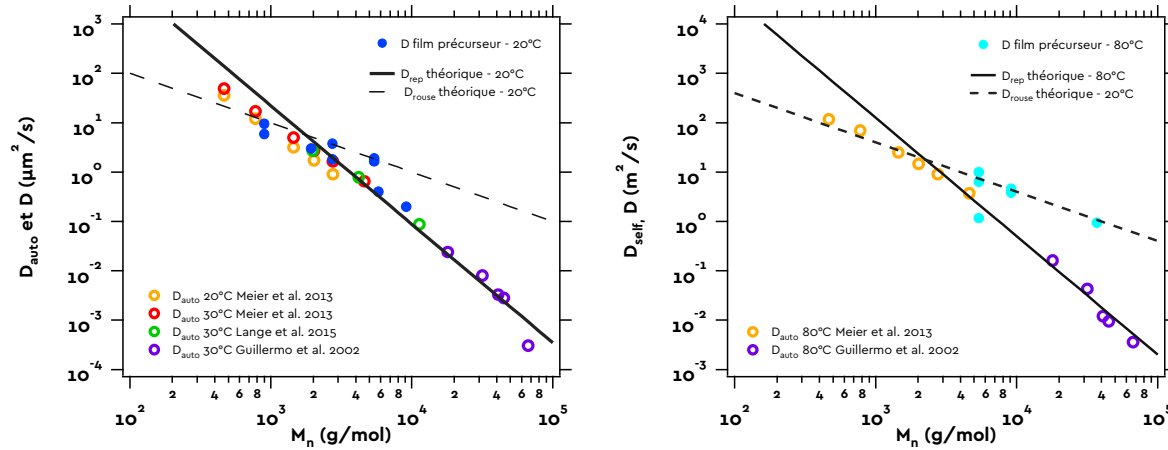


Figure IV.6 : Coefficients d'autodiffusion D_{auto} (tirés de [74]–[76]) et D à 20°C et 80°C pour différentes masses molaires de PBd.

Nos mesures montrent que dans le film précurseur, les chaînes PBd sont isolées les unes des autres et forment un gaz bidimensionnel. Si leur centre de masse se déplace de $\langle R^2 \rangle$ avec un temps caractéristique variant en $N^{3,4}$, les chaînes adsorbées à la surface se déplaceraient donc sur un plan qui présente des obstacles localisés qu'elles contourneraient pour diffuser (voir Figure IV.7-a). Leur mouvement de diffusion sur la surface du wafer serait donc tout-à-fait similaire à celui imposé par un mécanisme de reptation où les chaînes se déplacent dans un tube contournant les obstacles formés par les enchevêtrements avec les chaînes voisines (ou elle-même) qui lui se fait en 3 dimensions. Dans le cas des chaînes dans le film précurseur, les obstacles sur la surface de la silice pourraient être les groupes silanols qui n'ont pas d'affinité avec les chaînes, ou alors d'autres parties de la même chaîne adsorbées sur la silice (voir Figure IV.7-b). Les chaînes n'étant pas dans un état dense dans le film précurseur, elles n'interagissent pas *a priori* avec leurs voisines. La présence de ce type d'obstacles pourrait être à l'origine de la variation de D en $M_n^{-2,4}$ observée à 20°C pour des chaînes longues ($M > M_e$).

Il est difficile à partir de nos mesures de D d'estimer la taille caractéristique entre obstacles à la surface de la silice. En effet, nous ne disposons que d'une seule valeur de D dans le régime $M_n < M_e$ ($M_n = 897$ g/mol) ce qui est insuffisant pour pouvoir observer un éventuel changement de loi de puissance lorsque M_n devient inférieur à M_e . Par ailleurs ces chaînes courtes de $M_n = 897$ g/mol ont une composition en conformation 1,2 différente de celle des autres chaînes plus longues étudiées dans ce travail : elles en contiennent 25% environ contre 10% en moyenne pour les autres échantillons. D'après les mesures de Jang et al. [77], le coefficient d'autodiffusion des chaînes PBD D_{auto} diminue légèrement lorsque le pourcentage en conformation 1,2 augmente. On pourrait avoir

un effet comparable sur la valeur de D mesurée pour les films précurseurs composés par ces chaînes très courtes.

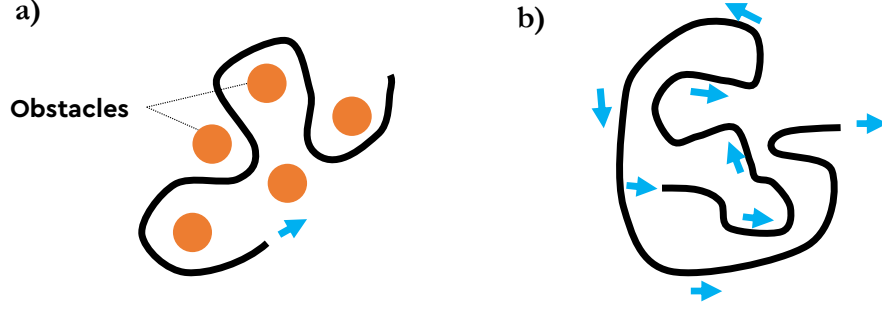


Figure IV.7 : Représentation des obstacles fixes à l'avancée d'une chaîne isolée et adsorbée à la surface de silice. a) Obstacle sur la surface. b) Obstacles formés par la chaîne elle-même.

A 80°C, la variation de D en fonction de M_n est sensiblement différente de celle observée à 20°C pour les longues chaînes. D'après nos mesures, D varierait en M_n^{-1} au lieu de la variation en $M_n^{-2.4}$ observée à 20°C. A 80°C, les chaînes diffuseraient sans avoir à contourner des obstacles ce qui s'apparenterait à un mouvement de Rouse de chaînes non enchevêtrées. Les chaînes avanceraient donc en bloc comme on le schématise sur la Figure IV.8, et leur coefficient de frottement avec la surface serait proportionnel à la longueur des chaînes. Augmenter la température modifierait donc les interactions des chaînes avec la surface de silice ce qui modifierait leur temps caractéristique de diffusion. Pour pouvoir aller plus loin dans la compréhension des mouvements de diffusion de chaînes de PBD dans le film précurseur, ces premiers résultats doivent être complétés par des mesures réalisées à des températures intermédiaires sur des chaînes de masse molaire supérieure à M_e .

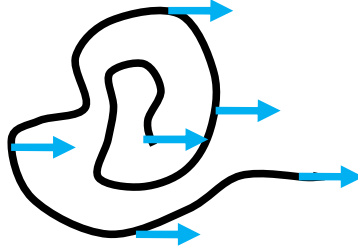


Figure IV.8 : Représentation d'une chaîne isolée et adsorbée sur une surface avançant en bloc.

B. Mécanisme de diffusion pilotant l'avancée d'un film précurseur de PDMS

Nous n'avons pas effectué suffisamment d'expériences avec des conditions de mouillages différentes pour discuter de l'effet des paramètres tels que M_n , le RH, ou e_{SiO_2} .

Néanmoins, ces effets ont été déjà étudiés par Cazabat et al. ([19], [20], [55]), notamment celui de l'humidité relative, comme nous l'avons vu dans le chapitre II. Après avoir mis en évidence que la longueur du film précurseur suit une cinétique diffusive ($L_{Film} \sim (D_{eff}t)^{1/2}$), dont le coefficient de diffusion D_{eff} varie en M_n^{-1} lorsque RH est faible, et est indépendant de M_n lorsque RH est élevée.

Ils décrivent que D_{eff} dépend de la variation de l'énergie d'interaction liquide-solide entre une molécule en volume (énergie W_1) et pour une molécule dans le film précurseur (énergie W_2), et d'un coefficient de frottement ξ pour une molécule sur le substrat :

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

$$D_{eff} = \frac{W_2 - W_1}{\xi} \quad (IV.13)$$

Ils considèrent ensuite que la différence $W_2 - W_1$ est proportionnelle à la masse molaire M_n .

Puis lorsque le RH est faible, des chaînes mobiles reptent dans des boucles formées par des chaînes de PDMS adsorbées à la surface par les silanols. Cela sous-entend que le temps caractéristique τ de reptation des chaînes dans les boucles est plus petit que la durée de vie d'une liaison hydrogène entre une chaîne de PDMS et un groupement silanol. Dans ces conditions, ξ est proportionnel à M_n^2 . Par conséquent, D_{eff} varie comme M_n^{-1} , ce qui est conforme à leurs observations.

Cependant, lorsque RH est élevée, des molécules d'eau sont adsorbées sur les groupes silanols, empêchant les chaînes de PDMS de former des liaisons hydrogène avec ces derniers. Les chaînes ne s'adsorbent pas et voient une surface idéale, elles suivent donc un comportement de Rouse. ξ est proportionnel à M_n , et D est indépendant de M_n . Ce résultat est en accord avec leurs observations expérimentales.

Il a été observé que le coefficient de diffusion effectif lié à l'avancé d'un film précurseur de PDMS dépend de la faculté qu'ont les chaînes de PDMS à créer des liaisons hydrogène avec les groupes silanols à la surface de la silice. Si cela est possible, des chaînes mobiles vont repter dans des chaînes adsorbées à la surface, ce qui rend D_{eff} inversement proportionnel à M_n . Dans le cas contraire, les chaînes ne peuvent pas s'adsorber et D_{eff} est indépendant de la masse molaire.

Le PBd ne formant pas *a priori* de liaisons hydrogénées avec les groupes silanols, ses interactions avec la surface sont différentes, et donc la nature des frottements avec la surface est différente. Par analogie, pour le PBd, à basse température les interactions PBd/SiO₂ sont fortes, et à haute température elles sont faibles.

C. Discussion sur la vitesse de la goutte et l'apparition d'un film précurseur

Expérimentalement, nous avons observé la formation d'un film précurseur dès les premiers instants de l'étalement. En imagerie ellipsométrique, le déplacement du coin de la goutte est assez lent à ce moment-là. Le front du film précurseur, dont l'avancée est plus rapide que celui du secondaire, se déplace donc forcément plus vite que le bord de la goutte.

Nous pouvons appliquer le même raisonnement que dans la partie III.1.D afin de déterminer l'ordre de grandeur de la vitesse de la goutte à laquelle un film précurseur commence à se former au-devant de la goutte. La portée des effets de la chimie de surface est de l'ordre de celle de la coupure à l'échelle moléculaire dans les profils de $E_{film}(h)$ et $\Pi(h)$, c'est dire de l'ordre de h_1 , soit 1 nm. La longueur en deçà il n'y aura pas de film précurseur serait donnée par :

$$V_1^* = \frac{D_{1eff}}{2h_1} \quad (IV.14)$$

Pour un PBd enchevêtré, de masse molaire 9130 g/mol, V_1^* de l'ordre de 5.10^{-3} m/s, ce qui reste une vitesse élevée pour des gouttes de dimension inférieures au cm.

Cela signifie que tant qu'on ne considère pas une goutte qui s'étale ou qui est poussée très rapidement à une vitesse supérieure au mm/s typiquement, nous pouvons toujours supposer qu'il y a un film précurseur au-devant de la goutte, et donc la description de l'étalement de celle-ci par les lois

de Tanner et l'approximation proche de l'équilibre (qui est une loi de Tanner modifiée, tenant compte des forces à longue portée), décrites dans la partie III.3, est appropriée.

Nous retiendrons que dans les films précurseurs, les chaînes sont isolées de leur voisines dans un état de gaz 2D, et elles s'étalent en suivant un processus de diffusion, dont l'évolution du coefficient de diffusion dépend de la nature des interactions entre les chaînes et la silice. A température ambiante, les chaînes de PBd diffuseraient dans un plan doté d'obstacles fixes. La diffusion des films précurseurs est rapide, il est donc toujours présent au-devant des gouttes avançant à des vitesses inférieures au mm/s (voire 0.1 m/s pour les masses molaires les plus faibles).

D. Ce qu'il faut retenir sur la dynamique du film précurseur

	PDMS	PBD
Dynamique	Diffusion, avec coefficient de diffusion D dépendant de h	Diffusion, avec coefficient de diffusion D constant
D	Observation de Cazabat et al. <ul style="list-style-type: none"> • D varie en M_n^{-1} en atmosphère sèche • D indépendant de M_n en atmosphère humide 	<ul style="list-style-type: none"> • à 20°C lorsque $M_n > M_e$: comportement de reptation, $D \sim M_n^{2.4}$. Les chaînes reptent sur la surface dans un paysage d'obstacle sur la surface (groupe silanols ou elle-même ?) • à 20°C lorsque $M_n < M_e$ et à 80°C pour tout M_n, comportement de Rouse : $D \sim M_n^{-1}$
Condition d'apparition	V_1^* élevée : Le film précurseur se forme dès que $V < \text{mm/s}$.	

3. Dynamique du film secondaire

Nous allons dans cette partie nous intéresser au film secondaire, et plus précisément aux conditions pour qu'il puisse se former. Nos observations montrent que, lorsque la goutte et le film secondaire s'immobilisent, ce dernier se déstabilise. Nous pouvons donc supposer qu'il se forme à une épaisseur h comprises entre h_l' et h_l'' , pour lesquelles $d\Pi/dh > 0$. Lorsque le coin d'une goutte se raccorde à un film précurseur d'épaisseur $h_1 < h_l''$, l'épaisseur du liquide dans le raccord passe forcément par la zone instable définie par $d\Pi/dh > 0$. Dès que l'on a des interactions attractives, et donc dès que l'on est en mouillage pseudo-partiel, le film secondaire peut apparaître comme le développement d'une instabilité.

Cependant, nous observons expérimentalement que pour un système de physico-chimie donnée, pour laquelle le profil de $\Pi(h)$ est fixé, la forme et l'existence du film secondaire sont très variables.

- Sur la Figure III.34, où en augmentant seulement le volume V_g de la goutte, nous défavorisons la formation des films secondaires, alors que $\Pi(h)$ reste inchangé.

- Sur la Figure III.69 et la Figure III.71, où on peut observer des gouttes déposées sur le film précurseur d'autres gouttes de même volume, ayant formé un film secondaire. Elles ne forment quant à elles pas de film secondaire (pour la Figure III.71) ou un film secondaire plus tardivement qui est plus court (Figure III.69). $\Pi(h)$ est une nouvelle fois identique entre les deux expériences. Par ailleurs, la différence de structure du film de mouillage se répercute sur θ_{eq} , plus faible en présence d'un film secondaire, comme nous l'avons expliqué dans la section IV.1.D.

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

En fait, dans le raccord, un terme supplémentaire doit être pris en compte, du fait de la courbure κ prononcée de l'interface liquide-air, à savoir la pression de Laplace $P_L = \gamma\kappa$, négative au niveau du raccord. Les deux exemples cités montrent que l'éventuelle apparition d'un film secondaire dépend de la forme précise de $h(r,t)$ entre le film précurseur et la goutte, pouvant être modifiée par V_g ou la présence préalable au dépôt de goutte d'un film précurseur, comme nous allons le discuter plus précisément maintenant.

La structure des films secondaires dépend conjointement du profil des forces à longue portée et de la géométrie du problème, de l'histoire de l'étalement du liquide. Dans la suite, nous allons montrer que c'est précisément les gradients de pression de disjonction et de Laplace qui gouvernent le développement d'un film secondaire.

A. Mise en équations de la variation d'épaisseur au niveau du film secondaire

Il est tout à fait possible de mettre en équations ces phénomènes de déstabilisation par les interactions à longue portée. Ce problème étant relativement complexe, nous le traiterons dans le cas d'un coin en géométrie plane afin de le simplifier. Nous discuterons les résultats de manière qualitative, de fait, l'approximation n'est pas gênante. Afin d'éviter toute confusion, nous remplaçons la variable r adaptée à la géométrie cylindrique par la variable x .

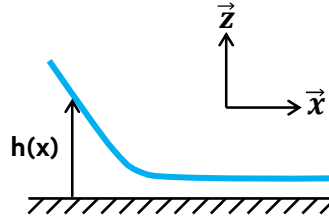


Figure IV.9 : Schéma du raccord d'une goutte en géométrie plane.

L'équation de lubrification, dont le calcul est effectué en annexe 2, s'écrit :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{2h^3}{3\eta} \frac{\partial P}{\partial x} \right] \quad (IV.15)$$

Dans le film, les contributions à la pression sont la pression de disjonction et la pression de Laplace due à la courbure κ de l'interface. Dans le cas d'un coin de liquide en géométrie plane, cette courbure s'exprime selon l'équation suivante :

$$\kappa = - \frac{\partial^2 h / \partial x^2}{\left[1 + \left(\partial h / \partial x \right)^2 \right]^{3/2}} \quad (IV.16)$$

Dans le cas réel de la goutte en géométrie cylindrique, son rayon r_g est très grand devant $1/\kappa$ et la courbure hors du plan résultante est négligeable devant le terme de l'équation (IV.16). On en déduit l'expression de la pression de Laplace :

$$P_L = - \frac{\gamma \cdot \partial^2 h / \partial x^2}{\left[1 + \left(\partial h / \partial x \right)^2 \right]^{3/2}} \quad (IV.17)$$

Par ailleurs, nous n'observons pas dans nos expériences de variations d'épaisseur plus élevées qu'au niveau du coin de la goutte, où $\partial h / \partial x \sim \theta$, avec θ de l'ordre de quelques dizaines de degrés. Par conséquent, $\partial h / \partial x \ll 1$ et on peut simplifier l'équation (IV.17) :

$$P_L = -\gamma \cdot \partial^2 h / \partial x^2 \quad (IV.18)$$

On en déduit une expression de la pression P dans le raccord, somme de la pression de disjonction et de la pression de Laplace :

$$P = -\Pi(h) - \gamma \cdot \partial^2 h / \partial x^2 \quad (IV.19)$$

Et donc en injectant dans (IV.15) et en écrivant que $\frac{\partial \Pi}{\partial x} = \frac{d\Pi}{dh} \cdot \frac{\partial h}{\partial x}$:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[-\frac{2h^3}{3\eta} \frac{d\Pi}{dh} \cdot \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{3h^3}{4\eta} \gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \right] \quad (IV.20)$$

Le premier terme à gauche $\frac{\partial h}{\partial t}$ traduit le fait que le système n'est pas encore à l'équilibre. Dans la suite, nous nous référerons à ce terme comme le terme hors équilibre.

Le second terme, la dérivée par rapport à x de $\frac{2h^3}{3\eta} \frac{d\Pi}{dh} \cdot \frac{\partial h}{\partial x}$, est la contribution des interactions à longue portée. Dans la suite, nous qualifierons ce terme de disjonction.

Enfin, le dernier terme $\frac{2h^3}{3\eta} \gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3}$ est la contribution de la tension de surface, lorsque l'interface est courbée. Nous l'appellerons terme de Laplace.

B. Naissance du film secondaire

Afin de décrire les conditions d'apparition du film secondaire vu comme le développement d'une instabilité, nous allons calculer le taux de croissance α d'une perturbation d'épaisseur δh_0 causée par une zone du raccord dont l'épaisseur h_0 est située dans la zone instable donnée par $d\Pi/dh > 0$. Dans cette zone, on décrit l'épaisseur de liquide par l'équation suivante :

$$h(x, t) = h_0 + \delta h_0 e^{\alpha t + i q x} \quad (IV.21)$$

L'équation (IV.20) devient :

$$\alpha = \frac{h_0^3}{12\eta} q^2 \left(\frac{\partial \Pi}{\partial h} - \gamma q^2 \right) \quad (IV.22)$$

h_0 étant sur une branche instable, $d\Pi/dh$ est positif. α possède donc une partie positive aux petits q (voir Figure IV.10). Donc quand le vecteur d'onde q des perturbations d'épaisseur est suffisamment petit, une instabilité peut croître, c'est le film secondaire. C'est cette région qui nous intéresse.

Dans le cas concret du film secondaire, la perturbation est en fait le raccord de la goutte sur le film précurseur. Cette perturbation d'épaisseur va éventuellement croître. Lorsque c'est le cas, toutes les épaisseurs de la branche instable, comprises entre h_I' et h_I'' (voir Figure IV.4) qui sont entraînées dans le front de l'instabilité au niveau du raccord, comme on peut le voir sur le schéma en Figure IV.11.

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

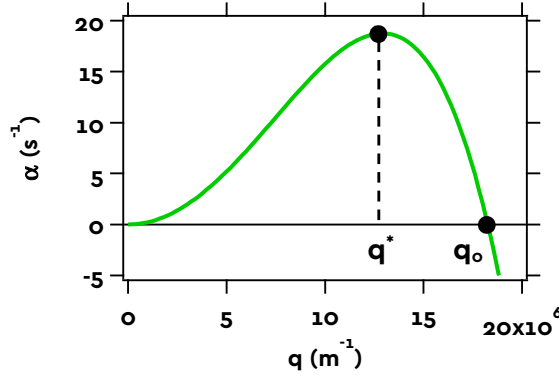


Figure IV.10 : Analyse harmonique de la création d'une instabilité au niveau du raccord de la goutte, avec $\frac{\partial \Pi}{\partial h} = 10^{13}$ Pa/m

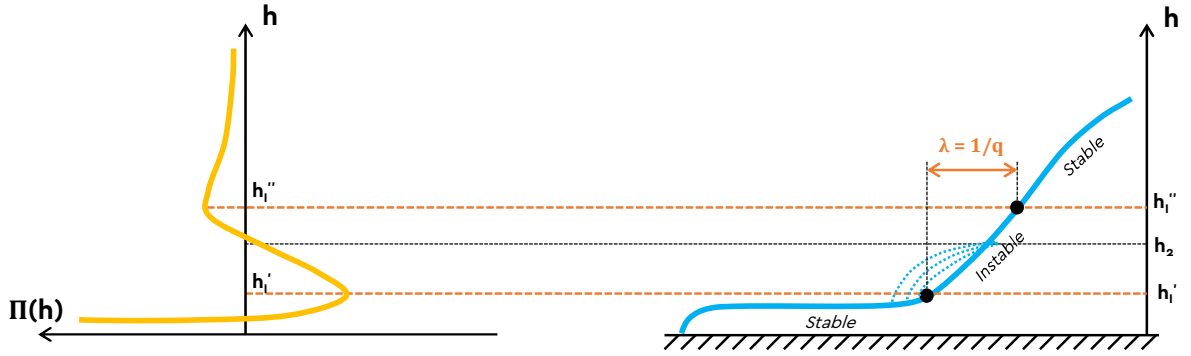


Figure IV.11 : Schéma du départ du film secondaire.

On en déduit que l'épaisseur maximum du film secondaire est en fait l'épaisseur maximale h_1'' de la branche instable de $\Pi(h)$. En pratique, nous observons que l'épaisseur du secondaire ne varie que peu avec e_{SiO_2} (voir Figure III.44-a) contrairement à h_1'' (voir Figure I.7). Nous savons donc juste que h_2 est compris entre h_1' et h_1'' , comme l'illustre la Figure IV.11, sans avoir plus de précisions sans comprendre plus les mécanismes du départ des instabilités dans cette géométrie.

De plus, q est le vecteur d'onde de la perturbation (représenté sur la Figure IV.11). La longueur d'onde associée est donnée par :

$$\lambda = \frac{2\pi}{q} \quad (IV.23)$$

Concrètement, λ est la longueur selon x sur laquelle l'épaisseur du raccord est comprise entre h_1' et h_1'' (voir Figure IV.11). La pente de $\Pi(h)$ étant très élevée près de h_1 , on approxime $h_1 \sim h_1'$ et donc λ est la longueur dans le raccord où h est compris entre h_1 et h_1'' .

Lorsque nous déposons une goutte de PBd sur la silice, un film précurseur se forme rapidement dès que $V < V_1^*$ (voir section IV.1.C). A ce moment, le raccord est assez court, λ est petit, et $q > q_0$ (voir Figure IV.10). Dans ces conditions, α est négatif, et aucune instabilité ne croît. Ensuite, la goutte s'étale, le raccord grandit, jusqu'à ce que $\lambda = \lambda_0$, la longueur d'onde correspondant à q_0 . A ce moment, une instabilité commence à croître, et λ continue de croître, jusqu'à arriver à λ^* , la longueur d'onde correspondante à q^* . C'est ainsi que l'instabilité croît pour former le film précurseur.

On calcule λ^* et λ_0 d'après les équations (IV.22) et (IV.23) :

$$\lambda_0 = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma}{\frac{d\Pi}{dh}}} \quad \lambda^* = 2\pi \sqrt{\frac{2\gamma}{\frac{d\Pi}{dh}}} \quad (IV.24)$$

En considérant un wafer ayant une épaisseur de silice e_{SiO_2} de 3 nm, dont les profils d'énergie de VdW sont donnés en Figure I.5-a, calculés avec l'équation (I.32) en prenant les constantes de Hamaker données dans le Tableau I.2, la pente de $\Pi(h)$ est de l'ordre de 10^{13} Pa/m entre h_1 et h_2 (cet ordre de grandeur ne varie pas si on fait varier e_{SiO_2} de quelques nm ou si on modifie légèrement les constantes de Hamaker). **Ainsi on obtient que $\lambda_0 = 0,4 \mu\text{m}$ et $\lambda^* = 0,6 \mu\text{m}$**

Ces valeurs sont inférieures à la résolution de nos montages expérimentaux. Nous ne pouvons pas mesurer la longueur des raccords en fonction de la présence ou de l'absence d'un film secondaire pour confirmer ces prédictions. Cependant, nous supposons qu'il est nécessaire que le raccord soit suffisamment étalé pour que λ dépasse λ_0 et pour qu'un film secondaire commence à s'étaler.

Nous ne discuterons pas des cinétiques associées à la croissance de cette instabilité, cela dépasse le cadre de notre étude.

Nous retiendrons qu'afin que les films secondaires commencent à se former, il faut que deux conditions soient réunies. Tout d'abord, le coin de la goutte doit s'étaler suffisamment lentement ($V < V_2^*$) et d'autre part le raccord de la goutte avec le film précurseur doit être suffisamment grand.

C. Croissance d'instabilité dans la littérature

On retrouve à plusieurs reprises ces longueurs critiques pour la croissance d'instabilité dans la littérature. Tout d'abord, Derjaguin et al. [78], qui ne considère pas le terme hors équilibre dans l'équation (IV.20) dans son travail sur la forme du raccord entre une goutte et un film, met en évidence une longueur critique proche de la nôtre :

$$L_c^{Derjaguin} = \pi \left(\frac{\gamma}{\max\left(\frac{\partial\Pi}{\partial h}\right)} \right)^{1/2} \quad (IV.25)$$

Il prévoit d'ailleurs que lorsque θ est suffisamment élevé, lorsque $\lambda < L_c^{Derjaguin}$, le raccord forme une marche entre h_1' et h_1'' , qui a une allure très similaire à celle des films secondaires que l'on observe.

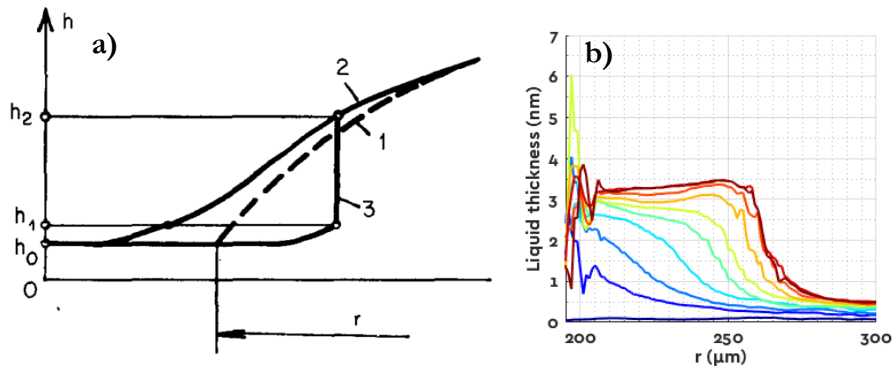


Figure IV.12 : a) tirée de [78], prédiction de l'existence de film secondaire dans le cas du mouillage pseudo-partiel par Derjaguin et Al. b) Tiré de Figure III.40, film secondaire de PbD (2730 g/mol - RH 11% - 3 nm SiO_2 - 20°C)

Derjaguin prévoit que si on a un raccord du type 2 (présenté sur la Figure IV.12-a) avec une longueur plus grande que $L_c^{Derjaguin}$, alors il évolue vers un profil de type 3.

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

Les phénomènes de déstabilisation d'une interface liquide-air ont également été étudiés expérimentalement, mais sur des systèmes différents du nôtre. Plutôt que de regarder un raccord entre une goutte et un film se déstabiliser, Reiter et Herminghaus et al. se sont intéressés à un film homogène qui se déstabilisent.

Reiter[34] a étudié la déstabilisation de films fins de PS sur divers substrats. Il met quant à lui en évidence un vecteur d'onde associé au maximum de la croissance d'instabilité égal à celui que nous mettons en évidence, avec un calcul très proche :

$$q_{Reiter}^* = \sqrt{\frac{\frac{\partial \Pi}{\partial h}}{2\gamma}} \quad (IV.26)$$

La longueur de perturbation associée, égale à λ^* est également associée au départ de l'instabilité.

Herminghaus et al. [32] ont également étudié le démouillage de films fins de PS sur des wafers de silicium recouverts de diverses épaisseurs de silice. Comme Derjaguin, sans considérer le terme hors-équilibre dans l'équation (IV.20), il trouve la même longueur d'onde λ^* caractéristique du démouillage spinodal (départ de l'instabilité) que nous (équation (IV.26)).

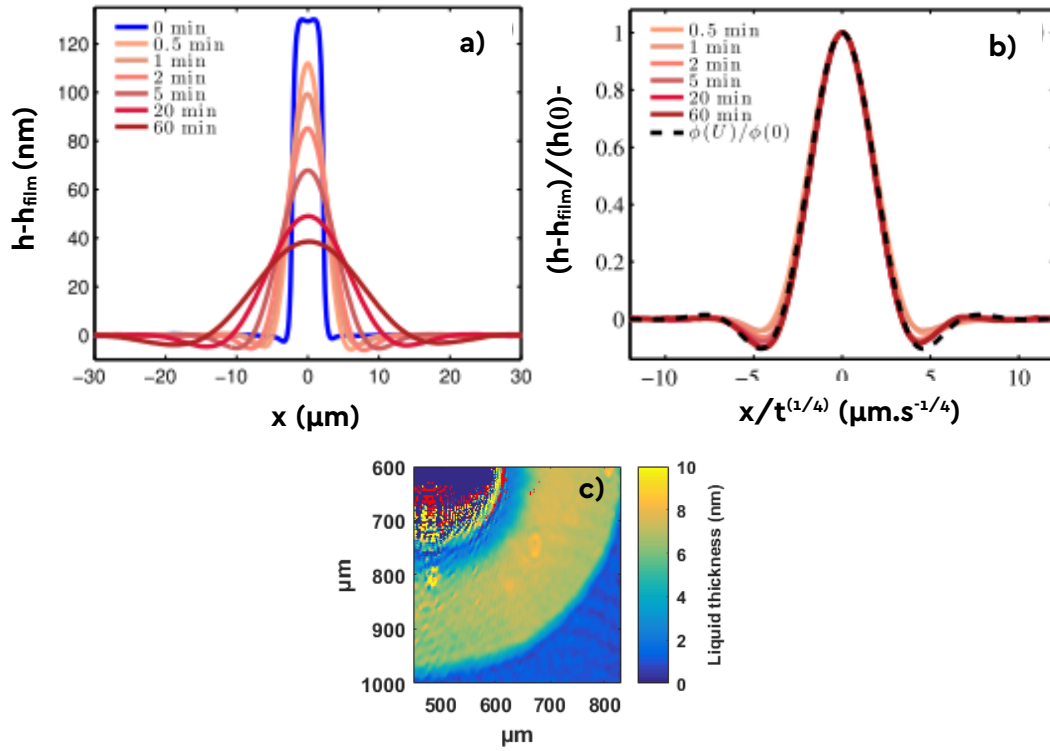


Figure IV.13 : Présence de creux au niveau du coin de la goutte à l'équilibre. a) Tirée de [80], profils de h expérimentaux de gouttes de PS posées sur 681 nm de PS. b) Tirée de [80], profils de h normalisés, en fonction de $x/t^{1/4}$. c) Creux dans le film secondaire ($h = 3$ nm) d'une goutte de PBD ($M=897$ g/mol – RH 11% – e_{SiO_2} 3 nm)

Enfin, Salez et al.[79], [80] ont étudié un système proche du notre, mais avec une approche légèrement différente. Ils considèrent une goutte posée sur un film du même liquide, en ne prenant en compte que les termes hors équilibre et de Laplace de l'équation (IV.20), en négligeant le terme de disjonction (le film est plus épais que la portée des forces de VdW). Ils s'intéressent à la forme du raccord à l'état d'équilibre. Ils arrivent à la conclusion que quelle que soit la forme initiale du profil de la goutte sur son film (une marche, une goutte avec un raccord, etc.), le profil de liquide

à l'état final présente un creux devant le coin de la goutte. Ceux-ci évoquent ceux que nous avons observés sur nos propres mesures. La comparaison (voir Figure IV.13 ci-dessus) reste qualitative étant donné que dans notre cas, nous ne pouvons négliger les interactions à longue portée.

Cependant, aucun de ces 4 auteurs, ni Brochard-Wyart et Al., ni De Gennes, ni Yeh et Al. n'ont pris en compte les trois termes de l'équation (IV.20) en même temps. Seule une résolution numérique pourrait donner des solutions, mais nécessiterait un travail dédié à cette question.

D. Paramètres pilotant la croissance du film secondaire

L'équation (IV.20) étant d'ordre 4 et non stationnaire, les profils solutions $h(r,t)$ dépendent très fortement des conditions initiales et des conditions aux limites, en plus bien sûr des paramètres physiques présents dans l'équation. Nous allons dans cette partie commenter l'effet de tous ces paramètres.

i. Conditions initiales

L'influence des conditions initiales sur la solution de l'équation (IV.20) est illustrée par les expériences présentées sur la Figure III.69 et la Figure III.71. En effet, deux gouttes du même polymère, de mêmes volumes, déposées sur le même wafer dans les mêmes conditions d'humidité ont deux états d'équilibre totalement différents (pas ou très court film secondaire pour la seconde, θ_{eq} différents), alors que le profil de $\Pi(h)$ et γ sont identiques.

La seule différence est au niveau des conditions initiales : la première goutte est déposée sur un wafer nu, alors que la deuxième est déposée sur un film précurseur déjà établi, donc sur une épaisseur de liquide $h_p < h_1$ car la seconde goutte est distante de quelques centaines de microns du coin de la première. Dans ce cas, le précurseur sort plus lentement de la goutte. Pour comprendre cette observation, nous allons estimer le flux de liquide lié à l'avancée d'un film précurseur s'étalant sur un substrat nu et le comparer à celui d'un film précurseur s'étalant sur un substrat recouvert d'une épaisseur (effective) de liquide $h_p < h_1$ de PBd.

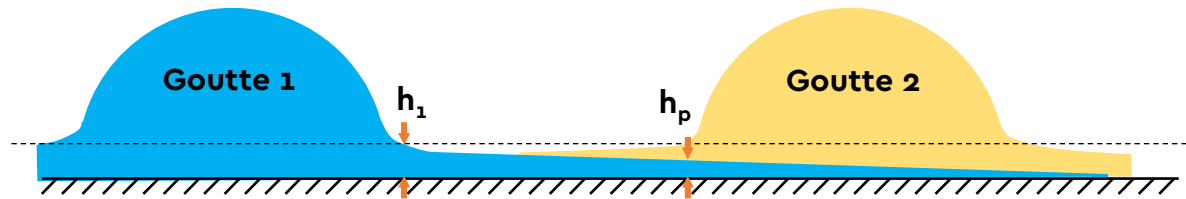


Figure IV.14 : Schéma de l'influence du film précurseur d'une goutte sur celui d'une autre goutte.

Nous pouvons grossièrement considérer que le flux de liquide lié à la perte de liquide dans le film précurseur est donné par :

$$Q = \int V_{film}(z) dz \approx e_{film} \cdot \frac{D}{L_1} \quad (IV.27)$$

Dans ce cas, les flux correspondant aux films précurseurs de la première et de la deuxième goutte (respectivement Q_1 et Q_2) sont proches de :

$$Q_1(t) = h_1 \frac{D}{L_1^{1ère\ goutte}(t)}, \quad Q_2(t) = (h_1 - h_p) \frac{D}{L_1^{2ème\ goutte}(t)} \quad (IV.28)$$

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

Par conséquent, Q_2 est nécessairement plus faible que Q_1 .

Revenons maintenant aux conditions d'apparition du film secondaire, et donc à l'équation (IV.20). Le terme hors équilibre en $\partial h / \partial t$, qui dépend du flux (égal à $-\partial Q / \partial x$, voir équation (A.15)), a donc un poids relatif différent dans l'équation (IV.20), selon que le substrat était déjà partiellement recouvert (Q_2) ou non (Q_1).

L'évolution temporelle de la goutte s'en retrouve modifiée, on observe des profils $h(r,t)$ significativement différents, et à l'état d'équilibre de la goutte, on retrouve que $\theta_{eq}(goutte\ 1) < \theta_{eq}(goutte\ 2)$.

Nous pouvons prédire ces angles de contact grâce aux équations valables à l'équilibre discutées dans la partie IV.1, mais seulement à partir des observations expérimentales de $h(r,t)$, la résolution de l'équation (IV.20) ne rentrant pas dans le cadre de notre étude.

L'état final des profils $h(r,t)$ mais également de l'angle de contact de la goutte macroscopique dépendent fortement des conditions initiales.

ii. Volume des gouttes

Le volume de la goutte déposée n'est pas une simple condition initiale, car il fixe directement la géométrie de la goutte macroscopique. Mais de la même manière que dans le paragraphe précédent, un changement de volume va modifier l'écoulement.

Pour s'en convaincre, nous pouvons effectuer le changement de variable $\tilde{x} = x/L$, L étant la dimension caractéristique de la goutte, $L = V_g^{1/3}$, dans l'équation (IV.20), nous obtenons l'expression suivante :

$$L^4 \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left[-\frac{3h^3}{4\eta} \frac{\partial \Pi}{\partial h} \cdot \frac{\partial h}{\partial \tilde{x}} \cdot L^2 - \frac{3h^3}{4\eta} \gamma \frac{\partial^3 h}{\partial \tilde{x}^3} \right] \quad (IV.29)$$

Encore une fois, nous changeons les poids relatifs des trois termes de l'équation (IV.20), ce qui va modifier toute l'évolution temporelle de l'étalement de la goutte et de ses films de mouillage. Il faut néanmoins noter que l'analyse du poids relatif des termes est très compliquée et nécessite une analyse très poussée. Par exemple, retrouver la loi de Tanner à partir de cette équation est déjà une tâche ardue.

Nous ne savons pas décrire cette évolution, mais nous savons expliquer pourquoi l'augmentation du volume de liquide déposé défavorise la formation de film secondaire (voir Figure III.34) et augmente θ_{eq} (voir Figure III.65). C'est l'effet des contributions relatives des différents termes de l'équation de $h(r,t)$ différentes.

iii. Interactions à longue portée

L'évolution de $h(r,t)$ est bien sûr très sensible à l'allure de $\Pi(h)$, notamment entre les épaisseurs h_I' et h_I'' car c'est de cette branche instable dont dépend l'instabilité responsable de la présence d'un film secondaire. Nous allons dans ce paragraphe discuter des paramètres physiques qui dépendent des interactions à longue portée, en regardant leurs contributions à la solution de l'équation (IV.20).

a. Humidité relative

Nous voyons sur la Figure III.35 qu'une humidité relative élevée favorise la formation du film secondaire, notamment sur des gouttes de gros volume n'en formant pas en atmosphère sèche. Lorsque RH augmente, la quantité de molécule d'eau adsorbée sur la surface de la silice augmente, lesquelles ont des interactions de VdW avec la silice, le PBd, et l'atmosphère. L'eau ayant un indice optique plus faible que la silice, nous pouvons supposer que les forces de VdW sont plus attractives pour le PBd aux RH élevées, mais le système est trop complexe pour être décrit par notre modèle d'interactions de VdW.

Dans tous les cas, le terme de disjonction est modifié dans l'équation (IV.20), ce qui explique que les profils $h(r,t)$ dépendent de ce paramètre.

b. Epaisseur de la couche de silice

Comme nous pouvons le voir sur la Figure I.7, la position de h_l'' et plus généralement l'allure de $\Pi(h)$ dans la zone instable où $d\Pi/dh > 0$ dépendent sensiblement de l'épaisseur de la couche de silice e_{SiO_2} (voir Figure I.6). La contribution du terme de disjonction dans l'équation (IV.20) dépend donc également de ce paramètre.

Nous comprenons ainsi pourquoi nous observons sur la Figure III.37 qu'une augmentation de l'épaisseur de silice défavorise la formation du film secondaire, toutes choses égales par ailleurs.

c. Masse molaire du PBd

Enfin, nous avons noté dans la section III.1.A que l'on n'observe pas de film secondaire à 20°C (même lorsque l'épaisseur de silice e_{SiO_2} et le volume de la goutte V_g sont faibles) lorsque la masse molaire M_n des chaînes de PBd est supérieure à 5800 g/mol. Lorsque M_n varie, la viscosité et donc la mobilité des chaînes varient, ce qui modifierait la contribution du terme hors équilibre dans l'équation (IV.20) comparé aux autres termes de pression en $1/\eta$. Une augmentation de la longueur des chaînes pourrait, entre autre effet, retarder la croissance des instabilités, dont dépend D_2^* . La Figure III.47 va dans le sens de cette théorie mais ne permet pas de conclure.

Nous pouvons aussi supposer que les effets entropiques sont différents lorsque la longueur des chaînes augmente autour de la masse molaire entre enchevêtrement M_e , et donc que $\Pi(h)$ soit modifié, ainsi que la contribution du terme de disjonction dans l'équation (IV.20).

Ces deux effets de mobilité et d'entropie modifient les contributions relatives des deux premiers termes de l'équation (IV.20) et donc l'évolution des profils $h(r,t)$ et bien sur θ_{eq} .

iv. Température

Lorsque nous faisons varier la température à laquelle se fait l'étalement d'une goutte de PBd, nous ne modifions pas $\Pi(h)$, et donc la contribution du terme de disjonction de l'équation (IV.20). La constante de Hamaker n'est que très peu modifiée, le terme en $k_B T$ n'étant pas significatif pour un film de PBd sur de la silice ou du silicium. Nous ne modifions pas non plus le terme de Laplace, car γ n'est pas significativement réduite lorsque nous passons de 20°C à 80°C (réduction de l'ordre de 5 mN/m[81]).

Une augmentation de température agit sur l'équation (IV.20) au niveau de la contribution relative du terme hors équilibre comparé aux autres termes de pression, de par l'augmentation de la mobilité des chaînes. Cela favorise la formation du film secondaire (voir Figure III.39).

Cependant, nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'une hausse de viscosité via une augmentation de M_n défavorise la formation du film secondaire. Cependant, il ne s'agit pas d'un effet

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

purement visqueux, car lorsque nous changeons la masse molaire des chaînes, nous n'observons pas à viscosité égale les mêmes morphologies.

E. Ce qu'il faut retenir sur la dynamique du film secondaire

Le film secondaire est une instabilité qui croît au niveau du raccord entre la goutte et le film pré-curseur, aux épaisseurs correspondantes à la branche instable de la pression de disjonction ($d\Pi/dh > 0$).

L'épaisseur h_2 du film secondaire est comprise entre les bornes de la branche instable de la pression de disjonction ($d\Pi/dh > 0$).

La croissance de l'instabilité est un phénomène prenant en compte conjointement l'effet de trois termes, décrits dans l'équation (IV.20) : un terme hors équilibre, un terme lié à la pression de disjonction, et un terme lié à la pression de Laplace. L'état d'équilibre ne dépend donc pas seulement des interactions à longue portée, mais également à la forme de $h(r,t)$ et à l'histoire du raccord.

Nous résumons l'effet de tous les paramètres abordés dans cette partie dans le tableau suivant :

Paramètre	Effet sur le terme hors équilibre	Effet sur le terme de disjonction	Effet d'une augmentation du paramètre sur l'apparition film secondaire. (Expérimental)
h_p (film présent avant dépôt)	x		Défavorise
V_g	x	x	Défavorise
RH		x	Favorise
e_{SiO_2}		x	Défavorise
M_n	x	x ?	Défavorise
T	x		Favorise

Tableau IV.1 : Analyse quantitative des effets théoriques des paramètres physiques du problème sur les termes régissant le profil du raccord, relativement au terme de Laplace de l'équation (IV.20) et sur l'observation expérimentale du film secondaire.

4. Dynamique de la goutte

Dans la partie III.3, nous avons pu voir que les gouttes qui s'étalent sur un substrat en mouillage pseudo-partiel qui suivent la loi de Tanner lorsque $\theta > \theta_{eq}$ et finalement relaxe vers une situation d'équilibre avec un angle non nul θ_{eq} . L'équation différentielle qui pilote l'évolution de l'angle de contact est donnée par (III.22).

$$(\cos \theta - \cos \theta_{eq}) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/3} \frac{lL}{V^*} \theta^{-7/3} \frac{d\theta}{dt}, \quad V^* = \frac{\gamma}{\eta},$$

$$l = \ln\left(\frac{L}{h_{film}}\right) \sim 10 \quad (III.22)$$

A. Littérature avec PI

Butt et al.[82] a étudié l'effet des bouts de chaînes (groupes -OH, -CH₃ ou -COOH) sur l'étalement d'une goutte de polyisoprène (PI) sur des wafers de silicium oxydés. Il y observe des angles de contact à l'équilibre et en conclut qu'il est dans des conditions de mouillage partiel, ce qui est très étonnant étant donné que la tension de surface du PI est très proche de celle du PBd. On reproduit sur la Figure IV.15 les observations de $\theta(t)$ qu'il a effectuées et comparons avec les solutions numériques exactes de l'équation (III.22) décrivant l'évolution de θ pour des gouttes s'étalant en

conditions de mouillage pseudo-partiel, avec les données de viscosité et de tension de surface, ainsi que les valeurs dans l'angle à l'équilibre θ_{eq} indiquées dans [82]. La valeur de la longueur caractéristique L est tirée de cet article à partir du volume V_g des gouttes ($0,5 \mu\text{L}$) via $L = V_g^{1/3}$.

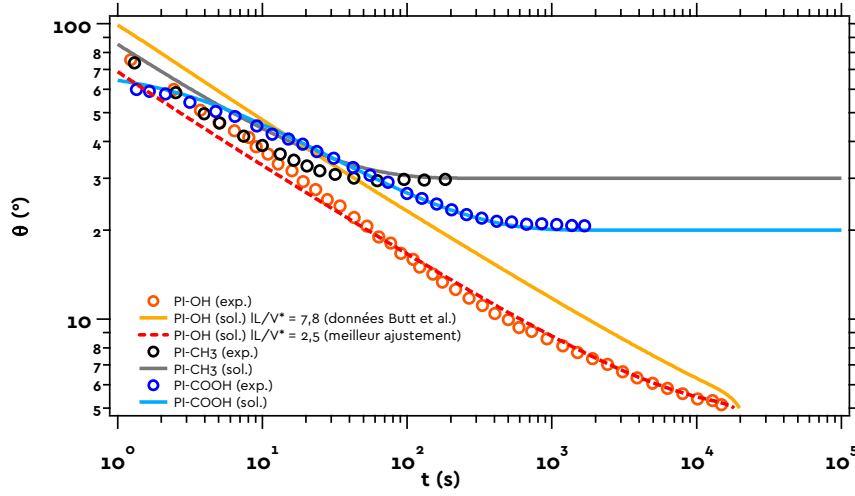


Figure IV.15 : Evolution de $\theta(t)$ expérimentaux tirés de [82] et solutions exactes de l'équation (III.22) en utilisant les données présentes dans [82] pour des chaînes de PI ayant des bouts de chaîne différents. Pour le PI-OH, un deuxième ajustement a été effectué, en modifiant les valeurs annoncées par Butt et al ($IL/V^* = 7,8$) par les valeurs permettant le meilleur ajustement de la courbe modèle aux données ($IL/V^* = 2,5$)

Nos solutions de l'équation (III.22) permettent de rendre compte des mesures de Butt et al. Le PI pourrait donc être en conditions de mouillage pseudo-partiel, sa composition chimique étant proche de celle du PBd. Cependant, l'équation (III.22) est aussi adaptée *a priori* au mouillage partiel. Pour trancher, il faudrait pour observer l'existence de film précurseur de PI.

Notre description de la loi de Tanner adaptée au mouillage pseudo-partiel décrit bien l'étalement de gouttes de fondus autres que le PBd.

B. Déplacement de l'équilibre

Comme nous en avons discuté en détail dans la partie IV.3, les profils d'épaisseur $h(r,t)$ allant du film précurseur à la goutte, en passant par le film secondaire qui sont solution de l'équation (IV.20) dépendent de l'histoire de l'étalement. Il existe plusieurs solutions asymptotiques à cette équation, et lors de l'étalement d'une goutte, il arrive que les profils $h(r,t)$ passent d'une branche asymptotique à l'autre, ce qui modifie le profil d'équilibre vers lequel $h(r,t)$ converge, ainsi que $\theta(t)$, mesure macroscopique liée au profil $h(r,t)$ au niveau de la goutte. C'est le phénomène de déplacement d'équilibre que nous abordons dans la section III.1.C.

Trouver la solution de l'équation (IV.20) est difficile, de même que prédire la solution asymptotique vers laquelle $h(r,t)$ va se diriger, ainsi que la présence éventuelle et le moment de saut entre ces branches.

Il est cependant possible d'expliquer les tendances de $h(r,t)$ mesurées proche de l'équilibre à la lueur des discussions effectuées dans le paragraphe IV.1.C.ii. En effet, les déplacements d'équilibre, qui la plupart du temps conduisent à un abaissement de θ_{eq} , sont directement liés à la présence d'un film secondaire, ce qui fait décroître l'angle d'équilibre, comme détaillé dans le paragraphe IV.1.D.ii.

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

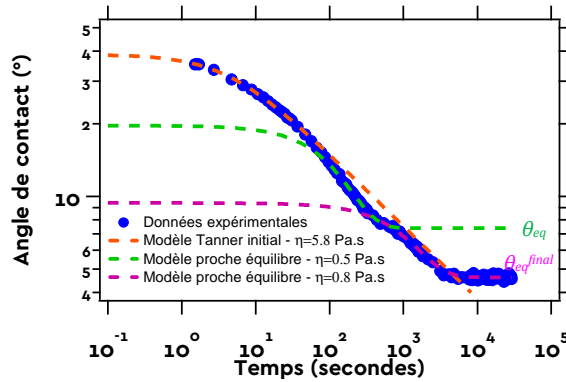


Figure IV.16 : Déplacement d'équilibre, θ semble converger vers 8° , puis converge vers 4° . Le film secondaire est apparu.

i. Dépôt de goutte sur un film déjà établi

Nous l'avons abordé dans le paragraphe IV.1.D.i, lorsqu'on dépose une goutte de PBd sur un film précurseur déjà établi, on défavorise la formation du film secondaire, donc θ_{eq} est plus important.

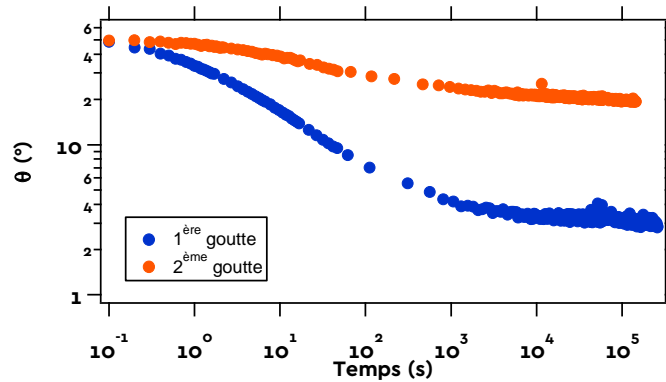


Figure IV.17 : Evolution temporelle de θ pour l'expérience illustrée par la Figure III.71 (PBd 2730 g/mol, RH97%, 50 nm SiO₂, 20°C). Les deux gouttes ont été posées successivement sur le même wafer.

ii. Volume de la goutte

Dans le paragraphe IV.1.D.ii, nous expliquons que lorsque l'on augmente le volume de la goutte, nous défavorisons l'apparition du film secondaire, ce qui explique l'augmentation de θ_{eq} avec le volume de la goutte sur Figure III.65.

iii. Effet de l'humidité relative

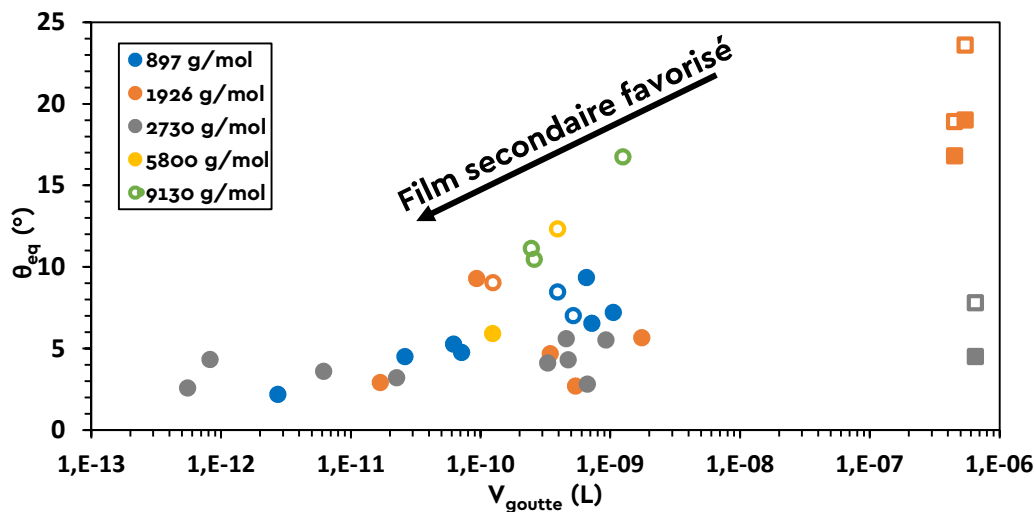


Figure IV.18 : Effet du volume de la goutte sur le déplacement d'équilibre (PBd, 11%, 3 nm SiO₂, 20°C)

Nous avons établi dans le paragraphe III.1.C.i que lorsque l'humidité relative augmente, on augmente le déplacement de l'équilibre et θ_{eq} . Ce résultat provient du fait que la formation du film secondaire est favorisée lorsque RH augmente (voir Figure III.35).

iv. Effet de l'épaisseur de silice

De même, sur la Figure III.37 nous avons vu que l'augmentation de l'épaisseur de silice défavorise l'apparition du film secondaire, et donc les déplacements d'équilibre. Par conséquent, cela augmente θ_{eq} comme nous l'aborderions dans le paragraphe 1.C.ii.

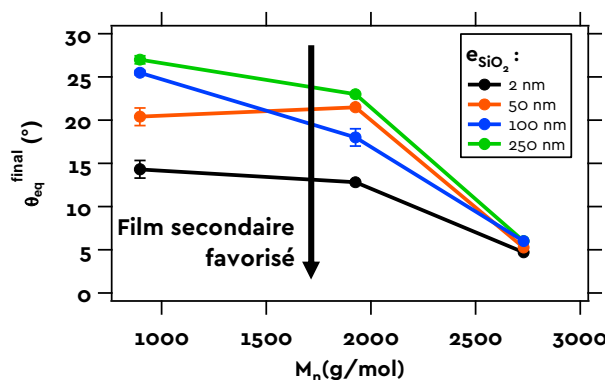


Figure IV.19 : Effet de e_{SiO_2} sur le déplacement de l'équilibre (PBd, 11%, 20°C)

v. Effet de la masse molaire du PBd

Enfin, à 20°C, lorsque la masse molaire M_n est supérieure à 5800 g/mol, nous avons expliqué dans le paragraphe III.1.A.v qu'on ne forme pas de film secondaire. Par conséquent, le déplacement d'équilibre n'a pas lieu et on observe que θ_{eq} est supérieur pour ces M_n comme nous pouvons le voir sur la Figure III.66.

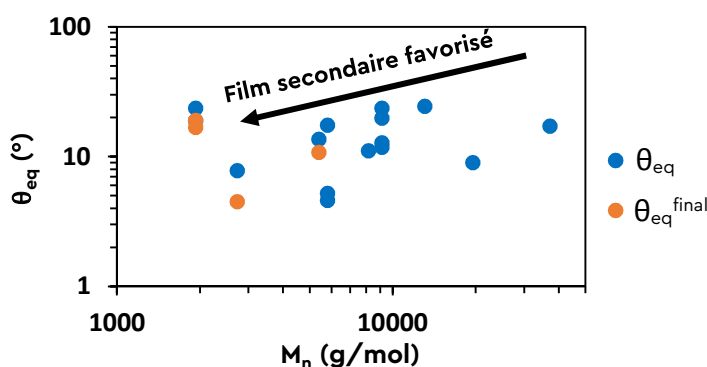


Figure IV.20 : Effet de M_n sur le déplacement de l'équilibre (PBd, 11%, 3 nm SiO_2 , 20°C).

On en déduit donc une forte corrélation entre la favorisation du film secondaire et la diminution de l'angle de contact d'équilibre de la goutte sur le substrat couvert de polymère (film précurseur ou secondaire).

C. Ce qu'il faut retenir sur la dynamique de la goutte

L'évolution temporelle de l'angle de contact d'une goutte de PBd en mouillage pseudo-partiel sur une wafer de silicium oxydé peut être décrite par une loi de Tanner modifiée qui prend en compte, en plus des forces capillaires et du cisaillement visqueux dans le coin de liquide, des interactions à longue portée aux faibles épaisseurs de liquide au niveau du raccord.

IV. Discussions sur le mouillage des wafers de silicium

L'angle de contact tend vers une valeur d'équilibre θ_{eq} non nulle. Dans certains cas, cet arrêt est momentané : il y a un déplacement d'équilibre. θ tend vers une nouvelle valeur d'équilibre, θ_{eq}^{final} . Ce déplacement d'équilibre est la conséquence de la formation d'un film secondaire.

Nous résumons l'effet de tous les paramètres de l'étalement sur le déplacement d'équilibre dans le Tableau IV.2.

Paramètre	Effet d'une augmentation du paramètre sur l'apparition film secondaire.	Effet d'une augmentation du paramètre sur θ_{eq}
h_p (film présent avant dépôt)	Défavorise	Augmente
V_g	Défavorise	Augmente
RH	Favorise	Diminue
e_{SiO_2}	Défavorise	Augmente (faibles M_n)
M_n	Défavorise	Augmente (grands M_n)
T	Favorise	??

Tableau IV.2 : Effet des paramètres pilotant le mouillage sur l'apparition film secondaire et θ_{eq} .

5. Dans quelle mesure la pression de Laplace pilote l'état d'équilibre ?

Starov [52], Churaev [50] et Yeh et al. [51] considèrent tous des pressions de Laplace dans les gouttes dans leurs études théoriques, alors que Brochard et al [30] la négligent. Dans notre étude expérimentale sur des gouttes déposées sur des wafers de silicium recouverts d'une couche de silice, les gouttes que nous avons observées adoptent spontanément une courbure de l'ordre de 100 à 1000 μm , si bien que la pression de Laplace est toujours de l'ordre de 10 Pa à 100 Pa, malgré des volumes de gouttes V_g que nous avons fait varier sur 6 décades (voir Figure III.65). Cette pression s'équilibre avec la pression de disjonction dans le film précurseur, et sera donc toujours du même ordre de grandeur.

L'état d'équilibre, et plus particulièrement θ_{eq} , donné par l'équation (IV.2) dépend de cette pression :

$$\gamma(\cos \theta_{eq} - 1) = -P_L \cdot h_1 + E_{film}(h_1) \quad (IV.30)$$

Nous avons vu dans la partie III.1 que l'épaisseur du précurseur h_1 est de l'ordre du nm. Par conséquent, le premier terme à droite de l'équation (IV.30) est de l'ordre de 10^{-7} J/m² au maximum, alors que $E_{film}(h_1)$ est de l'ordre de 10^{-3} J/m² d'après l'équation (IV.3) en prenant la constante de Hamaker $A_{app} = 1,7 \cdot 10^{-20}$ J déterminée par l'expérience (voir IV.1.C.ii.a). Le second terme est donc largement supérieur au premier, et les variations de pression de Laplace adoptées spontanément par les gouttes sont complètement négligeables et n'ont aucun effet sur l'équilibre de la goutte. Il faudrait des pressions de Laplace au moins 3 ou 4 ordres de grandeurs plus grands pour qu'elles aient un effet sur θ_{eq} .

C'est d'ailleurs ce que note Yeh et al. lors de leur étude théorique sur l'effet de la pression de Laplace sur l'état d'équilibre du ménisque d'un liquide [51]. Dans un exemple démontrant que la pression capillaire peut modifier l'état d'équilibre (angle de contact et épaisseur des films de mouillage), ils montrent qu'elle doit varier sur 5 à 6 ordres de grandeurs. Ils considèrent d'ailleurs un liquide volatil, donc le rapport de la pression partielle de ce liquide dans l'atmosphère sur la vapeur saturante doit être pris en compte dans la pression capillaire. De plus, il est possible que de très fines bulles se forment au sein du liquide, ce qui met en jeu des pressions sur l'interface de l'ordre 100 kPa.

Dans le cadre de notre étude sur des gouttes de liquides non volatils déposées librement sur un substrat lisse, l'approximation de Brochard et al. est tout à fait raisonnable, et la pression dans la goutte peut être considérée nulle.

En revanche, si le liquide se trouve dans un tube capillaire, la courbure de l'interface liquide-air est de signe opposé et de valeur absolue plus importante. Par conséquent, la pression de Laplace est négative. Pour des pores de l'ordre de 10 nm de rayon, $P_L \sim -\gamma/r_{\text{pore}}$ est de l'ordre de -10^6 Pa et le produit $P_L.h_1$ de l'équation (IV.30) peut devenir comparable aux autres termes de cette équation, de l'ordre de 10^{-3} J/m² pour des valeurs d'épaisseur h_1 nanométriques. Dans ce cas, la pression capillaire au niveau ménisque doit être prise en compte. Nous allons maintenant nous intéresser à ce cas de figure.

Chapitre V

Imbibition de la silice poreuse par le polybutadiène

Après une étude sur les wafers de silicium recouvert de silice, qui étaient un substrat modèle pour comprendre les conditions de mouillage du PBd sur la silice, nous nous sommes intéressés à l'imbibition spontanée d'une goutte de fondu de polymère sur un substrat poreux. Comme sur les wafers de silicium oxydés, lorsqu'on dépose une goutte sur de la silice poreuse, elle s'étale sur la surface de celle-ci, mais dans le même temps, du liquide est absorbé dans les pores du substrat. Nous allons dans ce dernier chapitre caractériser ces deux phénomènes, pour des échantillons poreux dotés de 2 tailles de pore différentes.

1. Etalement d'une goutte sur un substrat poreux

A. Evolution temporelle du rayon et de l'angle de contact de la goutte

Pour étudier l'absorption de liquide dans les pores de la silice, on dépose des gouttes de polybutadiène sur une pastille de silice poreuse préparée selon le protocole présenté dans la partie expérimentale (voir section II.1.E). Nous suivons l'imbibition spontanée du liquide dans celle-ci grâce au montage d'observation macroscopique.

Nous représentons en Figure V.1 l'évolution temporelle d'une goutte déposée sur un substrat poreux. Dans un premier temps, elle s'étale de la même manière qu'une goutte de liquide sur un wafer de silicium. Dans un deuxième temps, de par l'effet de l'absorption de liquide dans les pores, le volume de la goutte diminue, et l'angle de contact diminue alors que le rayon est constant. La goutte est dans un régime de ligne de contact accrochée tel que Brochard et al. l'ont décrit [58]. Dans un dernier temps, lorsque l'angle de contact a atteint l'angle de contact de reculée, celui-ci ne varie plus, et le rayon diminue jusqu'à la disparition de la goutte. Nous sommes en régime décroché, également décrit par Brochard et al.

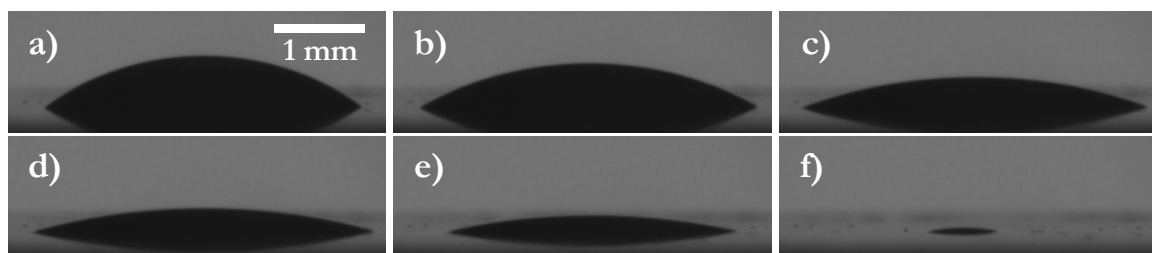


Figure V.1 : Goutte de $1\mu\text{L}$ de PBd sur pastille de silice poreuse (897 g/mol - RH 11% - Z1165MP - 20°C). Temps après dépôt : a) 5 secondes, b) 10 secondes, c) 20 secondes d) 40 secondes, e) 1 minutes) f) 2 minutes.

Nous mesurons l'évolution temporelle du rayon r_g des gouttes déposées ainsi que celle de leur angle de contact θ . Nous rapportons de telles mesures dans la Figure V.2 pour une goutte de PBd de masse molaire de 2730 g/mol . Nous y voyons clairement les trois régimes décrit précédemment : d'abord l'étalement de la goutte (I) (le rayon augmente et l'angle de contact aussi), puis le régime accroché (II), où le rayon est constant et l'angle de contact diminue, et enfin le régime décroché

V. Imbibition de la silice poreuse par le polybutadiène

(III), où l'angle de contact est constant alors que le rayon diminue, jusqu'à disparition de la goutte dans le poreux. Pour toutes les expériences que nous montrons ici, nous avons vérifié que le liquide ne traverse pas complètement le poreux.

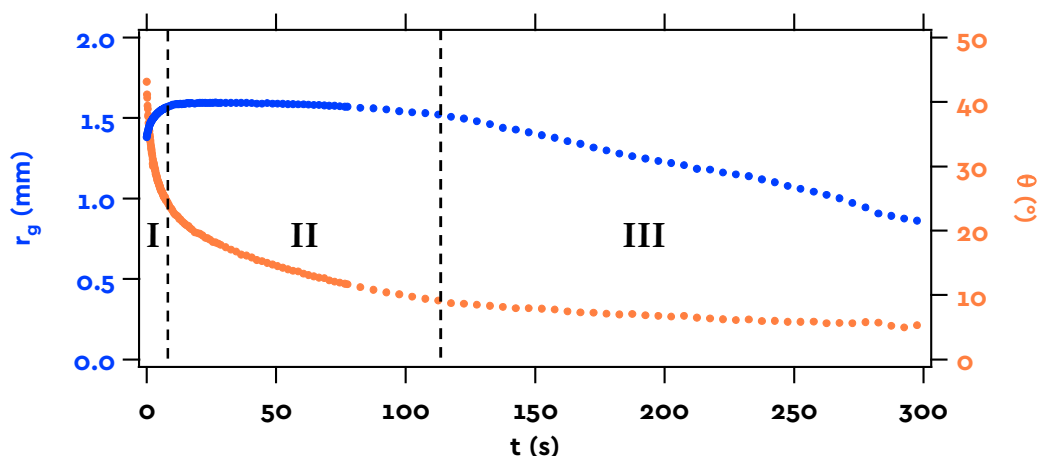


Figure V.2 : Evolution temporelle du rayon r_g et de l'angle de contact θ d'une goutte de $1,7 \mu\text{L}$ de PBd sur pastille de silice poreuse (2730 g/mol - RH 11% - Z1165MP - 20°C)

Nous effectuons la même expérience avec du PDMS de masse molaire de 39300 g/mol , qui est en condition de mouillage total avec la silice, afin de voir si l'observation des trois régimes est caractéristique du PBd, quant à lui en conditions de mouillage pseudo-partiel avec la silice. Nous représentons en Figure V.3 l'évolution du rayon r_g et de θ . Nous voyons une nouvelle fois les 3 régimes décrits précédemment. Le temps d'étalement est plus long sur la Figure V.3 que sur la Figure V.2, le PDMS de masse molaire 39300 g/mol étant plus visqueux (5.5 Pa) que le PBd de 2730 g/mol (0.5 Pa.s), il est attendu que son écoulement dans les pores soit ralenti.

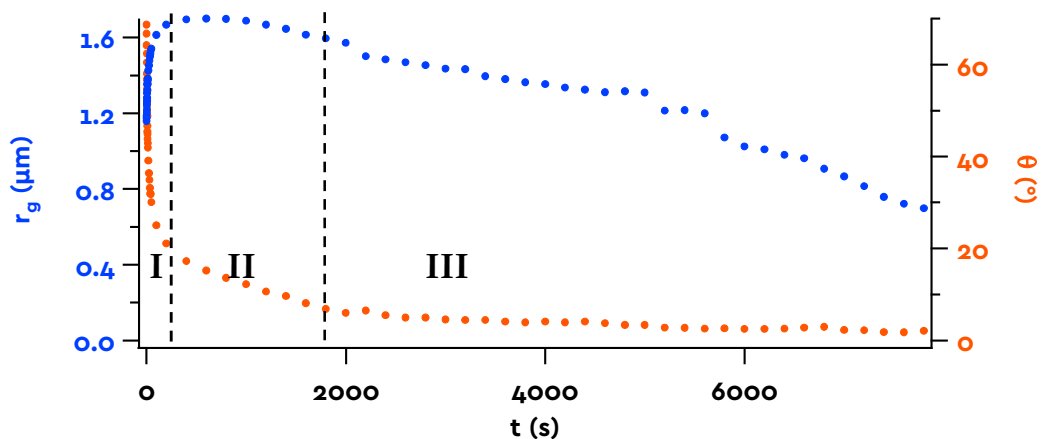


Figure V.3 : Evolution temporelle du rayon r_g et de l'angle de contact θ d'une goutte de $1,9 \mu\text{L}$ de PDMS sur pastille de silice poreuse (39300 g/mol - RH 11% - Z1165MP - 20°C)

L'imbibition spontanée d'une goutte de polybutadiène sur une pastille de silice met en évidence trois régimes : un premier régime d'étalement, un deuxième avec la ligne de contact accrochée, et un dernier avec la ligne de contact décrochée.

B. Absorption de liquide dans les pores

Après le premier régime d'étalement, le rayon r_g de la goutte et de l'angle de contact sont soit constants, soit décroissants. Le volume V_g de la goutte est donc nécessairement décroissant. Les fondus de polymère n'étant pas volatils, la perte de volume est liée à l'absorption de liquide dans les pores. On voit d'ailleurs sur la Figure V.4 une auréole claire autour de la goutte vue de haut sur une pastille de silice poreuse qui correspond à la zone du substrat imbibée de polymère et non recouverte par la goutte.

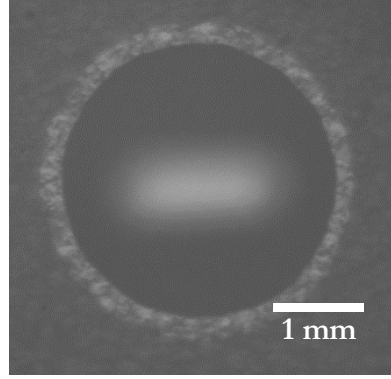


Figure V.4 : Goutte de PBd s'étalant sur une pastille de silice (2730 g/mol – RH 43% - Z1165MP – 20°C). L'auréole blanche est la zone de silice imbibée par le polymère.

Le volume V_{imb} de liquide présent dans les pores n'est pas observable directement. Nous avons cependant accès à V_g grâce à l'équation (V.1) reliant V_g à r_g et θ :

$$V_g = \frac{\pi}{3} \cdot r_g^3 \cdot \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{\sin^3 \theta} \quad (V.1)$$

On en déduit ensuite $V_{imb} = V_g(t=0) - V_g$. Nous sommes donc en mesure de suivre l'évolution du liquide absorbé dans les pores de la silice.

i. Cinétique diffusive

On représente sur la Figure V.5-a l'évolution du volume V_{imb} de liquide dans les pores lors de l'imbibition de silice poreuse par deux gouttes de PBd s'étalant dans les mêmes conditions (2730 g/mol, RH 43%, 20°C) sur une pastille de Z1165MP, en fonction de la racine carrée du temps. Ces deux gouttes ont des volumes initiaux différents.

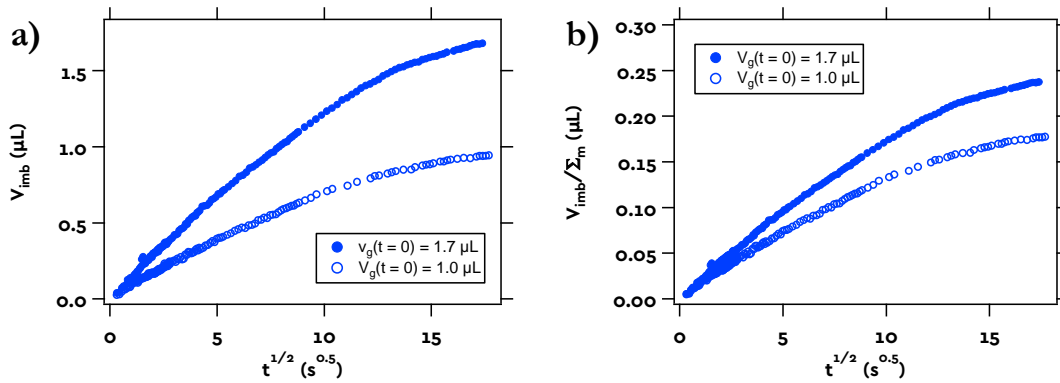


Figure V.5 : Evolution du volume de deux gouttes (PBd – 2730 g/mol – RH 43% - Z1165MP – 20°C) en fonction de la racine carrée du temps. Les volumes déposés sont différents. a) V_{imb} , b) V_{imb}/Σ_m .

V. Imbibition de la silice poreuse par le polybutadiène

Nous voyons sur la figure précédente que les volumes dans les pores pour les deux gouttes suivent une croissance linéaire avec la racine carrée du temps. On s'attendait à ce que la cinétique d'imbibition soit identique quel que soit le rayon r_p des gouttes, mais la pente est différente pour les deux gouttes, alors que l'humidité relative, la taille des pores, et le polymère sont identiques. La différence provient de la quantité de liquide.

Lorsque l'on met en contact une goutte de liquide sur une pastille de silice, celle-ci forme une calotte sphérique, dont la base en contact avec le substrat poreux à une certaine surface Σ . Plus Σ est grand, plus nombreux sont les pores en contact avec la goutte : le volume imbibé s'en retrouve donc augmenté.

Comme nous le voyons sur la Figure V.2, le rayon r_g de la base de la goutte varie dans le temps, et par conséquent Σ également. Cependant, durant le régime II, r_g est constant, et Σ atteint un maximum Σ_m constant également. Nous traçons sur la Figure V.5-b l'évolution du rapport V_{imb}/Σ_m (qui est la profondeur d'imbibition) en fonction de la racine carrée du temps. La profondeur d'imbibition varie en $t^{0.5}$, elle suit donc une cinétique de diffusion.

Les pentes des droites obtenues sont les carrés des coefficients de diffusion liés à la profondeur d'imbibition que l'on va appeler dans la suite D_{imb} , on a donc :

$$V_{imb} = \Sigma_m \cdot \sqrt{D_{imb} \cdot t} \quad (V.2)$$

Pour les gouttes dont les volumes ont été rapportés sur la Figure V.5, les coefficients de diffusion D_{imb} liés à l'imbibition sont respectivement, pour les gouttes de volume initial 1,7 μL et 1 μL , de $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et de $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. L'écart entre les deux valeurs reste relativement faible, sachant que nous allons dans la suite observer des variations de D_{imb} sur plusieurs ordres de grandeur.

Nous rapportons en Figure V.6 la même mesure de la profondeur d'imbibition V_{imb}/Σ_m pour l'imbibition spontanée d'une goutte de PDMS sur une pastille composée de la même silice (Z1165MP). On observe de la même façon une partie linéaire de V_{imb}/Σ_m en fonction de la racine du temps, qui correspond à $D_{imb} = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Aux temps courts ($t^{1/2} < 4 \text{ s}^{0.5}$), ce qui correspond à un temps bien plus court que le régime I sur la Figure V.3, cette évolution n'est pas linéaire. Cela est dû au fait que la goutte n'était pas sphérique au moment de son dépôt, et donc l'estimation du volume était incorrecte. Elle corrige spontanément sa sphéricité en s'étalant lors du régime I, et nous observons une croissance linéaire de V_{imb}/Σ_m en fonction de la racine du temps.

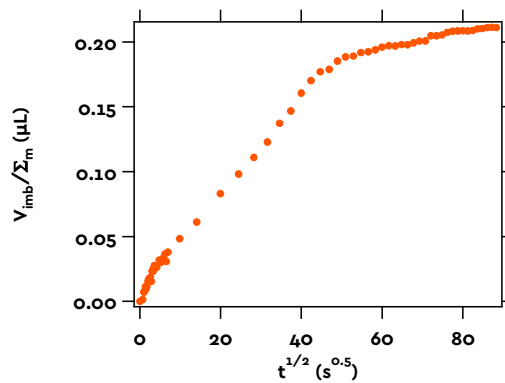


Figure V.6 : Evolution de V_{imb}/Σ_m pour une goutte de PDMS (29 100 g/mol – RH 43% - Z1165MP – 20°C) en fonction de la racine carrée du temps. La pente de $t^{1/2} = 4 \text{ s}^{0.5}$ à $t^{1/2} = 20 \text{ s}^{0.5}$ donne $D_{imb} = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

Les gouttes imbibent spontanément les pastilles de silice poreuse sur une profondeur d'imbibition, égale au volume V_{imb} de liquide dans les pores divisé par la surface de liquide en contact avec le poreux. La profondeur d'imbibition suit un cinétique diffusive. Nous allons maintenant voir dans quelle mesure les paramètres physiques des expériences influent sur le coefficient de diffusion D_{imb} lié à l'imbibition.

ii. Effet de l'humidité sur la cinétique d'absorption

Commençons par nous intéresser à l'effet de l'humidité relative de l'atmosphère sur l'imbibition. Plus l'air ambiant est humide, plus il y aura d'eau absorbée dans les pores de la silice à l'équilibre (voir section II.1.H). On représente en Figure V.7 l'évolution de D_{imb} pour du PBd de masse molaire de 897 g/mol, en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère RH et en fonction de la quantité d'eau dans le poreux, d'après la Figure II.18.

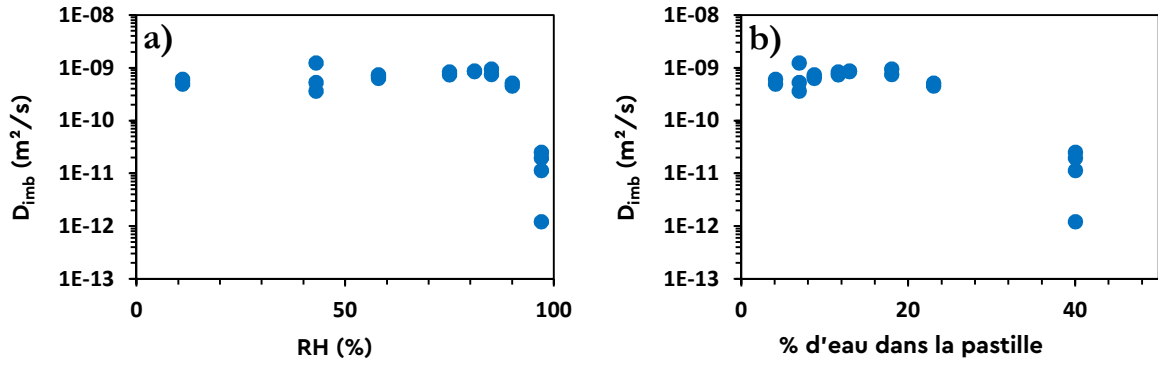


Figure V.7 : Effet du RH sur D_{imb} , le coefficient de diffusion lié à l'imbibition spontanée d'une goutte de PBd (897 g/mol – Z1165MP – 20°C). a) D_{imb} en fonction de RH, b) D_{imb} en fonction de la proportion massique d'eau dans la pastille (d'après Figure II.18).

Pour les RH < 95%, nous n'observons pas d'effet significatif de RH sur D_{imb} . Celui-ci chute de plusieurs ordre de grandeur lorsque RH > 97%. Nous avons reproduit l'expérience sur d'autres masses molaires de PBd afin de confirmer la tendance, nous rapportons les résultats sur la Figure V.8. Nous arrivons à la même conclusion.

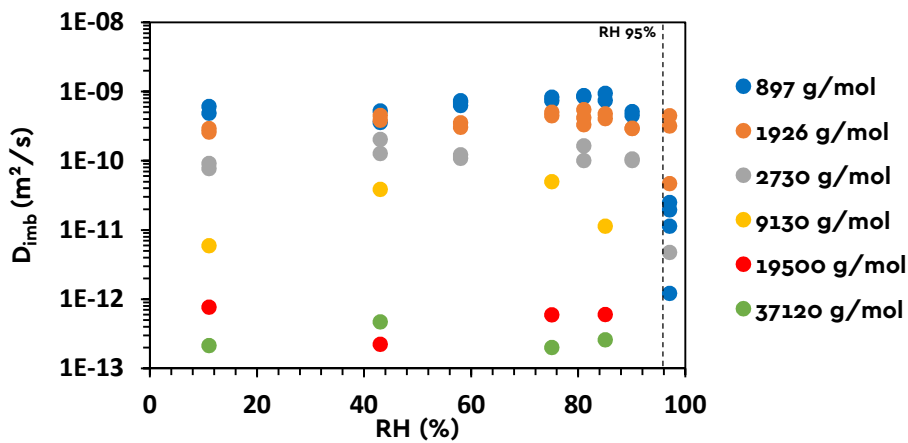


Figure V.8 : Effet du RH sur D_{imb} , le coefficient de diffusion lié à l'imbibition spontanée d'une goutte de PBd pour plusieurs masses molaires. (Z1165MP – 20°C)

L'humidité relative de l'atmosphère n'a pas d'effet significatif sur la cinétique d'imbibition tant qu'elle est inférieure à 95%, ce qui correspond à une proportion massique de 22% d'eau en équilibre dans le poreux avant le dépôt de la goutte. Au-delà de 95% d'humidité

V. Imbibition de la silice poreuse par le polybutadiène

relative, le coefficient de diffusion lié à l'imbibition spontanée chute de plusieurs ordres de grandeur.

iii. Effet de la masse molaire des chaînes sur la cinétique d'imbibition

Nous allons maintenant étudier l'effet de la masse molaire des chaînes de PBd. Nous nous plaçons à une humidité relative de 43%, et nous mesurons D_{imb} pour plusieurs masses molaires de PBd. Nous représentons les résultats sur la Figure V.9.

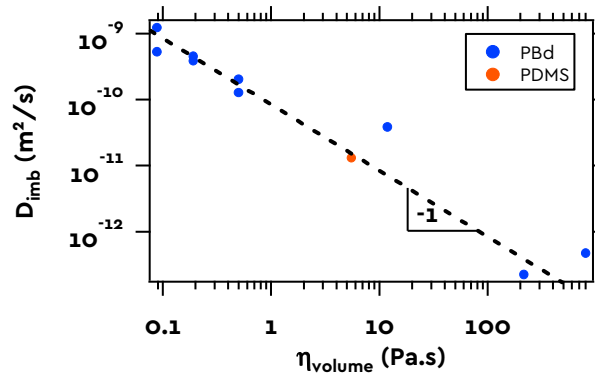


Figure V.9 : Effet de la longueur des chaînes sur la cinétique d'imbibition. Evolution de D_{imb} en fonction de la viscosité en volume des chaînes de PBd. Une mesure a été réalisée sur du PDMS de 39300 g/mol. (RH 43% - Z1165MP - 20°C)

Tout d'abord, nous voyons que D_{imb} décroît lorsqu'on augmente la taille des chaînes de PBd, leur mobilité est réduite. De plus, D_{imb} semble varier en η_{volume}^{-1} . Nous avons ajouté sur la Figure V.9 un point correspondant à l'expérience d'imbibition d'une goutte de PDMS de masse molaire de 39300 g/mol sur une pastille de Z1165MP à 43% d'humidité également. Nous voyons que le point correspondant semble s'inscrire correctement sur la tendance suivie par les mesures sur le PBd.

Nous retiendrons que D_{imb} varie en η_{volume}^{-1} .

iv. Influence de la taille des pores

Afin d'étudier l'effet de la taille des pores, nous reproduisons l'expérience précédente, avec les mêmes masses molaires de PBd. Nous nous plaçons à la même humidité relative de 43%, et nous mesurons D_{imb} . Nous rapportons les résultats en Figure V.10.

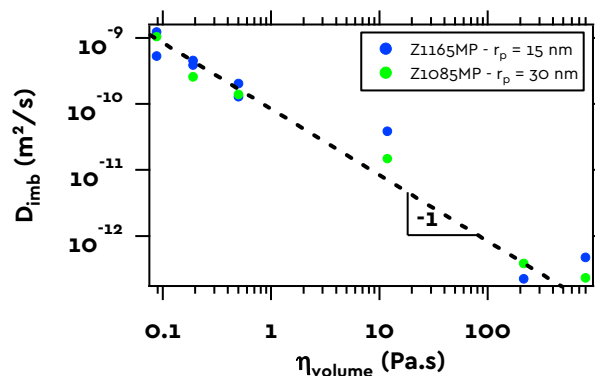


Figure V.10 : Effet de la taille des pores ($r_p = 15$ nm et $r_p = 30$ nm) sur D_{imb} pour plusieurs longueurs de chaînes de PBd. (RH 43% - 20°C)

Nous obtenons les mêmes coefficients de diffusion lors de l'imbibition de pastilles de silice Z1165MP ($r_p = 15$ nm) et Z1085 ($r_p = 30$ nm). Le rayon des pores ne semble donc pas avoir d'effet significatif sur la cinétique d'imbibition. C'est un résultat observé quelle que soit l'humidité relative.

Nous retiendrons que l'imbibition spontanée de gouttes de PBd (mais également de PDMS) obéit à une cinétique diffusive, mettant en jeu un coefficient de diffusion D_{imb} .

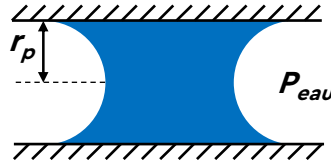
- D_{imb} est indépendant de l'humidité quand $RH < 95\%$, et chute brutalement au-delà de $RH 95\%$.
- D_{imb} varie en η_{volume}^{-1} .
- D_{imb} semble indépendant de r_p .

2. Discussions sur l'imbibition de polymère dans le substrat poreux

A. Effet de l'humidité

Nous allons dans cette partie discuter du seuil d'humidité à partir duquel D_{imb} n'est plus indépendant de RH .

Il faut savoir que dans une géométrie confinée telle que les pores de la silice, il peut se former des ponts capillaires, c'est-à-dire de l'eau condensée (voir Figure V.11), lorsque l'humidité relative augmente. Plus celle-ci sera élevée, plus les ponts capillaires peuvent se former dans des pores de grande dimension, donc dans des géométries moins confinées.



[Figure V.11 : Schéma d'un pont capillaire formé dans un pore de rayon r_p , la pression partielle de l'eau P_{eau} étant élevée.

Nous définissons un rayon critique r^* , dépendant de l'humidité relative RH , qui correspond au rayon de pore minimum à partir duquel il ne se forme pas de pont capillaire à un RH donné. Ainsi, lorsque $r_p < r^*(RH)$, les pores sont bouchés par des ponts capillaires à ce RH . Nous démontrons en annexe 3 l'équation (V.3) donnant un ordre de grandeur de $r^*(RH)$ dans le cas de pores cylindriques, V_m étant le volume molaire de l'eau, égal à 18 mL/mol à 20°C.

$$r^* = - \frac{6S \cdot V_m}{RT \cdot \ln(RH)} \quad (V.3)$$

Nous ne connaissons pas la valeur du paramètre d'étalement S de l'eau sur la silice, mais il est *a priori* du même ordre de grandeur que celui du PBd sur la silice, voir un peu plus faible, la tension de surface γ de l'eau étant plus élevée que celle du PBd, et la tension de surface eau-silice n'est pas nécessairement plus faible que la tension de surface PBd-silice.

Nous représentons sur la Figure V.12 l'évolution de $r^*(RH)$ à 20°C en prenant une valeur typique de S pour l'eau sur la silice égale à 30 mN/m, et $V_m = 18$ mL/mol. Signalons que cette courbe est très similaire à l'isotherme d'adsorption d'eau, présentée en Figure II.18.

La distribution de la taille des pores de la silice Z1165MP est centrée sur un rayon de pore r_p de 15 nm, comme on peut le voir sur la Figure II.15. Cependant la distribution a une certaine largeur, et on voit que la majorité des pores ont des rayons situés entre 10 nm et 1 μ m. Par ailleurs, nous voyons sur la Figure V.12 que les pores de 15 nm de rayon commencent à être bouchés par des ponts capillaires lorsque l'humidité relative est supérieur à 94%. C'est une valeur très proche du

V. Imbibition de la silice poreuse par le polybutadiène

seuil expérimental donnant l'humidité relative à partir de laquelle D_{imb} diminue, mise en évidence sur la Figure V.8, et proche de 95%.

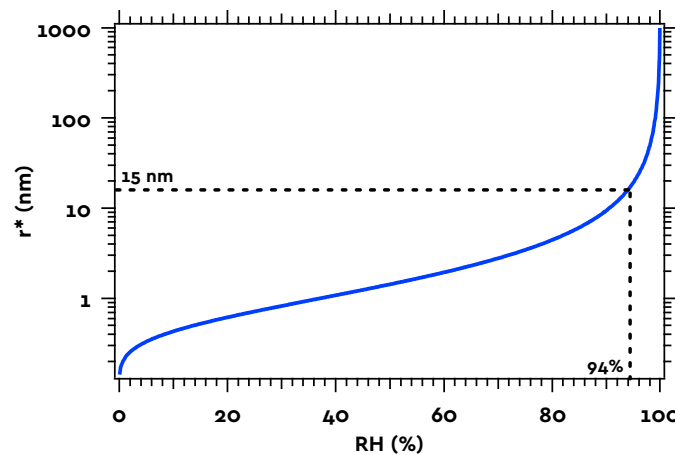


Figure V.12 : Rayon critique r^* de formation de pont capillaires dans un pore cylindrique, à 20°C.

Nous pensons que la chute de D_{imb} lorsque $RH > 95\%$ provient du fait qu'à ces humidités relatives, la porosité principale de la silice Z1165MP commence à être totalement bloquée par les ponts capillaires, ce qui empêche le PBd de pénétrer dans les pores correspondants. Lorsque RH est inférieur à 95%, des pores de rayons plus petits que 15 nm sont bloqués, mais le PBd peut toujours passer par la majorité des pores présents dans la pastille, plus grands, ce qui explique le peu d'influence de l'humidité relative lorsque $RH < 95\%$.

Bien sûr, le calcul donnant r^* en annexe donne seulement un ordre de grandeur et ne tient pas compte de la morphologie fine des pores (qui ne sont pas cylindriques dans la silice industrielle) et que nous n'avons pas la valeur précise du paramètre d'étalement S de l'eau sur la silice. Mais il donne un bon ordre de grandeur de r^* , en accord avec les observations expérimentales.

Lorsque $RH < 95\%$, aucun pont capillaire ne se forme dans les pores de rayon $r_p > 10$ nm, soit la majorité des pores de la silice Z1165MP. Ils n'ont donc aucun effet significatif sur la cinétique d'imbibition de PBd. Par contre, lorsque $RH > 95\%$, les pores de la Z1165MP sont bloqués par des ponts capillaires, ce qui ralentit considérablement le processus d'imbibition.

B. Relation entre le coefficient de diffusion lié à l'imbibition, la masse molaire et le rayon des pores

Nous allons dans cette section discuter des mécanismes pouvant être mis en jeu lors de l'imbibition du PBd dans les pores de la silice. Nous avons considéré deux mécanismes possibles, d'une part une imbibition des pores par le liquide en masse, et d'autre part par l'avancée de film de mouillage sur les parois des pores.

i. Processus d'imbibition de Washburn

Le premier processus d'imbibition que nous avons considéré est celui du liquide qui avance en volume dans les pores. Nous le désignerons dans la suite comme le processus de Washburn, du nom du physicien ayant décrit ce phénomène [83].

a. Avancée dans un unique pore

Considérons une goutte posée sur une pastille de silice dotée d'un unique pore de rayon r_p (voir schéma Figure V.13). Le pore étant de taille nanométrique, nous négligeons l'influence de la gravité. Nous allons calculer l'expression de la profondeur d'imbibition L_{Wash} dans ce problème.

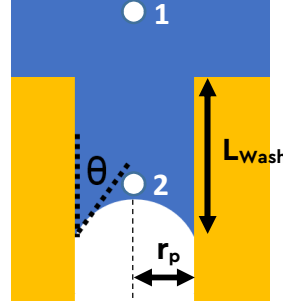


Figure V.13 : Schéma d'une goutte posée sur un unique pore.

L'interface liquide-air de la goutte est courbée vers le liquide, ce qui signifie que la pression de Laplace est positive au niveau de la goutte. Nous avons vu dans les chapitres III et IV que le rayon de courbure des gouttes libres sont compris entre 100 et 1000 μm , ce qui correspond donc à des pressions de Laplace $P_L = 2\gamma/R_c$ de l'ordre de 10 à 100 Pa. Par contre, au niveau du ménisque se formant au front de liquide dans le pore, l'interface n'est pas courbée vers le liquide, la pression de Laplace est donc négative. Le rayon de courbure de l'interface est égale à $r_p/\cos\theta$, soit de l'ordre de 10 nm. La valeur absolue de la pression de Laplace P_L est donc de l'ordre de 10^6 Pa. Le point 1 sur la Figure V.13 est largement en surpression par rapport au point 2, il y a donc un flux de liquide de la goutte vers le ménisque. Le fondu de polymère étant considéré incompressible, le liquide avance dans le pore. La différence de pression capillaire (le terme moteur de l'imbibition selon le processus de Washburn) n'évolue pas lorsque L_{Wash} augmente. Par contre, les pertes par cisaillement visqueux sont d'autant plus grandes que L_{Wash} est élevée.

La loi de Poiseuille nous donne une relation entre le flux de liquide Q dans le pore et la différence de pression ΔP entre les points 1 et 2 sur la Figure V.13 :

$$Q = \frac{\pi \cdot r_p^4 \cdot |\Delta P|}{8\eta L} \quad (V.4)$$

Par ailleurs on a :

$$Q = \pi r_p^2 \cdot \frac{dL_{Wash}}{dt} \quad (V.5)$$

Mais aussi :

$$|\Delta P| = \frac{2\gamma \cos\theta}{r_p} \quad (V.6)$$

Donc en injectant (V.5) et (V.6) dans (V.4), on obtient une équation différentielle sur L_{Wash} :

$$L_{Wash} \cdot \frac{dL_{Wash}}{dt} = \frac{\gamma \cdot r_p \cdot \cos\theta}{4\eta} \quad (V.7)$$

V. Imbibition de la silice poreuse par le polybutadiène

Nous intégrons avec comme condition initiale $L_{Wash}(t = 0) = 0$, et on obtient la longueur d'imprégnation :

$$L_{Wash} = \sqrt{D_{Wash}^{1\ pore} \cdot t}, \quad \text{avec } D_{Wash}^{1\ pore} = \frac{\gamma \cdot r_p \cdot \cos\theta}{2\eta} \quad (V.8)$$

La longueur de pénétration suit une cinétique diffusive. Il faut cependant prendre en compte le fait qu'il n'y a pas un unique pore cylindrique sous la goutte lorsqu'on la dépose sur une pastille de silice poreuse.

b. Imbibition spontanée d'une pastille

Nous allons maintenant considérer que la pastille est composée uniquement de pores cylindriques parallèles, de rayon r_p égal au rayon principal dans la distribution de la taille des pores (voir Figure V.14). La fraction volumique de pores ϕ_{pore} est supposée égale à celle de la silice réelle.

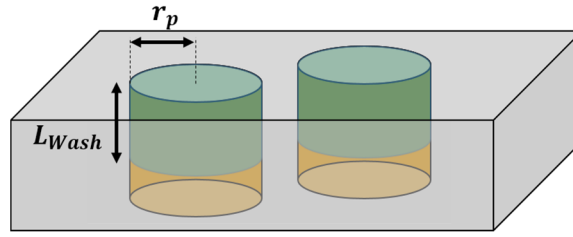


Figure V.14 : Schéma de l'imbibition de la pastille par un processus de Washburn

Dans ce cas, la densité de pores à la surface de la pastille σ_{pore} est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_{pores} = \frac{\phi_{pore}}{\pi r_p^2} \quad (V.9)$$

Or, lorsque l'on dépose une goutte sur la surface de la pastille de silice, celle-ci a une surface Σ en contact avec la pastille. Elle sera donc connectée à $\Sigma \cdot \sigma_{pore}$ pores cylindriques. On en déduit l'évolution de V_{Wash} dans le cas d'un processus de Washburn :

$$V_{Wash} = \Sigma \cdot \sigma_{pore} \cdot L_{wash} \cdot \pi r_p^2 \quad (V.10)$$

$$V_{Wash} = \Sigma \cdot \sqrt{D_{Wash} \cdot t}, \quad \text{avec } D_{Wash} = \frac{\gamma \cdot r_p \cdot \cos\theta}{2\eta} \phi_{pore}^2 \quad (V.11)$$

Un processus d'imbibition de Washburn prévoit une longueur d'imprégnation suivant une cinétique diffusive, comme ce que nous observons expérimentalement. Nous comparerons la théorie à l'expérience dans le paragraphe iii.

ii. Processus d'imbibition par le film précurseur

Dans les chapitres III et IV, nous avons vu en détail que lorsque nous posons une goutte de PBd (et de PDMS) sur un substrat de silice plan, il se forme un film précurseur au-devant de cette goutte en raison des interactions interfaciales, la surface de silice tendant à se recouvrir de liquide afin de réduire son énergie.

Lorsque l'on pose une goutte sur la surface d'une pastille de silice, elle est en contact avec des pores, et il se formera des ménisques dans ceux-ci. Les interactions interfaciales ne sont pas modifiées, il se formera donc un film précurseur d'épaisseur h_1 sur la paroi des pores. En revanche, comme

nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, la pression de Laplace au niveau de ce ménisque est négative, de l'ordre de 10^6 Pa.

Dans ce cas, le système ne sera pas à l'équilibre car aucune force ne peut ici annuler totalement les forces capillaires, motrices de l'imbibition. Cependant, après un certain temps, les dissipations visqueuses dans les pores ralentissent l'imbibition, à tel point qu'il est possible d'envisager un équilibre de pression entre le ménisque et le film précurseur. Dans ce cas, on a $\Pi(h_1) = -P_L$, ce qui impose l'épaisseur h_1 du film précurseur. On peut voir sur la Figure V.15-a que dans le cas du mouillage pseudo-partiel, cela ne change pas particulièrement h_1 par rapport au cas de la goutte posée sur un substrat lisse, la pente de $\Pi(h)$ étant particulièrement élevée aux faibles épaisseurs, du fait des interactions interfaciales. Il faut signaler que dans les pastilles de silice poreuse, il n'y a évidemment pas de silicium sous la silice : il faut considérer le cas d'un substrat de silice pure. Pour cette raison, nous ne considérerons pas la formation de film secondaire, non observés sur les wafers de silicium couvert d'une couche de silice supérieure à 200 nm.

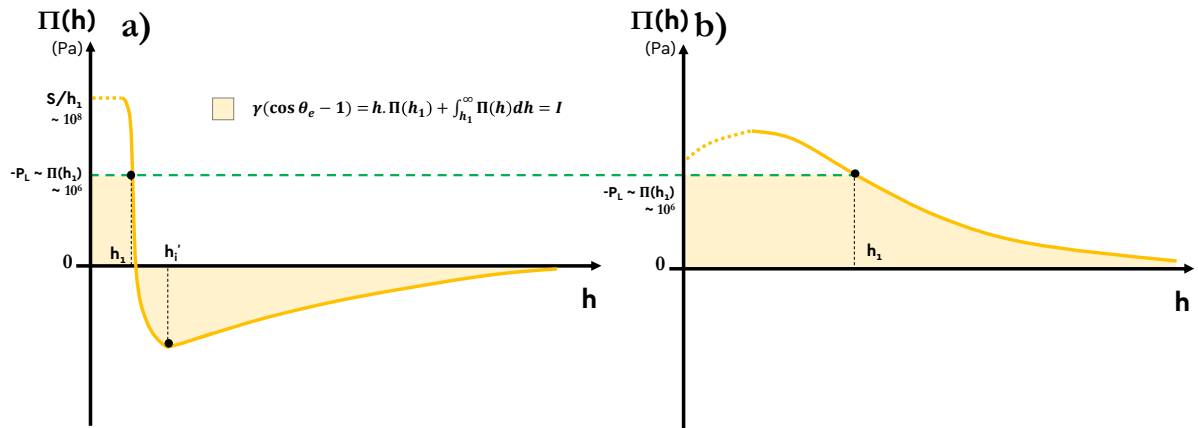


Figure V.15 : Pseudo-équilibre de pression mis en jeu dans un pore dans des conditions de mouillage pseudo-partiel (a) et dans des conditions de mouillage total (b).

Nous pouvons voir sur la Figure V.15-b qu'un équilibre de pression dans le cas du mouillage total est possible dans un ménisque, contrairement au cas de la goutte posée sur un substrat lisse, lorsque P_L est positif. En revanche, l'intégrale I dont dépend l'angle de contact à l'équilibre, est forcément positive dans le cas du mouillage total, il ne peut donc pas y avoir d'équilibre des forces horizontales au niveau du raccord entre le ménisque et le film précurseur, l'angle de contact au quasi-équilibre, lorsque le ménisque avance lentement, est nul.

Dans le cas du mouillage pseudo-partiel, en Figure V.15-a, I peut être négatif grâce à la partie négative de $\Pi(h)$. Cependant, l'équilibre de pression se fait sur une partie positive et élevée de $\Pi(h)$, I sera plus proche de 0, voir positive. L'angle de contact au quasi-équilibre est donc plus faible, voire nul, malgré le fait que nous sommes en conditions de mouillage pseudo-partiel.

Dans tous les cas, un film précurseur d'épaisseur nanométrique avance dans les pores, ayant un rayon de l'ordre de 10 nm. Nous considérons dans cette partie le flux de liquide lié à ce mécanisme, par avancée du film précurseur. Nous ne considérons pas la formation éventuelle de film secondaire. Nous allons maintenant nous intéresser à la cinétique d'avancée de films précurseurs de PBd dans les pores, en négligeant toute avancée en volume dans les pores, par un processus de type Washburn.

V. Imbibition de la silice poreuse par le polybutadiène

a. Avancée du précurseur dans un unique pore

Nous supposons que la cinétique d'avancée du film précurseur, qui dépend des interactions à courte portée entre la silice et le PBd, n'est pas modifiée par la géométrie du pore en comparaison avec son avancée sur un substrat lisse.

Nous avons vu dans la chapitre III que dans ce cas, l'avancée du film précurseur suit une cinétique diffusive, dont le coefficient de diffusion dépend de l'épaisseur de film h_s considérée, le front de précurseur étant diffus.

$$L_{film} = \sqrt{D_{eff}(h_s) \cdot t} \quad (III.6)$$

Nous étudions ici le volume de liquide qui imbibe les pores par avancée du film précurseur. Afin d'obtenir un bon ordre de grandeur de ce volume et de prendre en compte le front diffus, nous allons prendre $h_s = h_1/2$. Dans ce cas, $D_{eff} = D$, le coefficient de diffusion de l'équation (III.3). On a donc :

$$L_{film} = \sqrt{D \cdot t} \quad (V.12)$$

Dans ce processus également, la longueur de pénétration suit une cinétique diffusive. Il faut cependant prendre en compte la densité de pores de la pastille.

b. Imbibition spontanée d'une pastille

Nous allons considérons une nouvelle fois que la pastille est composée uniquement de pores cylindriques et parallèles, de rayon r_p égal au rayon principal dans la distribution de la taille des pores, et qu'elle est imbibée uniquement par le film précurseur, et non par un processus de Washburn (voir Figure V.16). La fraction volumique de pore ϕ_{pore} est conservée par rapport à la silice réelle.

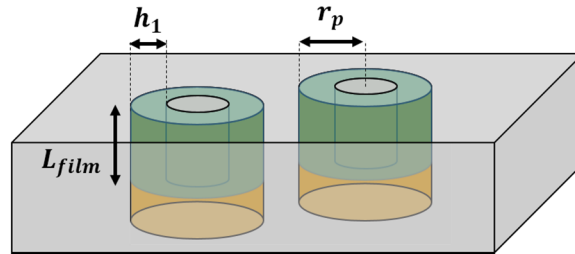


Figure V.16 : Schéma de l'imbibition de la pastille par le film précurseur.

On adapte donc l'équation (V.10) à un processus d'imbibition par le film précurseur :

$$V_{film} = \Sigma. \sigma_{pore} \cdot L_{film} \cdot h_1 \cdot 2\pi r_p \quad (V.13)$$

$$V_{imb\ Wash} = \Sigma \cdot \sqrt{D_{film} \cdot t}, \quad \text{avec } D_{film} = 4D \cdot \phi_{pore}^2 \cdot \left(\frac{h_1}{r_p}\right)^2 \quad (V.14)$$

Nous avons donc mis en évidence un deuxième mécanisme prévoyant une longueur d'imprégnation suivant une cinétique diffusive conformément à ce que nous observons expérimentalement, par avancée d'un film précurseur sur les parois des pores. Nous allons maintenant confronter ces deux processus aux résultats expérimentaux.

iii. Comparaison avec les observations expérimentales

Nous allons maintenant confronter les deux processus d'imbibition évoqués précédemment aux mesures expérimentales. Nous représentons sur la Figure V.17 les coefficients de diffusion D_{imb} mesurés expérimentalement ainsi que les coefficients prévus par un processus de Washburn (équation (V.11)) et par un processus d'imbibition par avancée d'un film précurseur (équation (V.14)). La seule inconnue dans ces expériences sur les substrats poreux est l'angle d'équilibre au niveau du ménisque, *a priori* plus faible que pour une goutte déposée sur un wafer. Nous prenons tout de même la valeur de θ_{eq} mesurée dans le chapitre III, dans tous les cas, $\cos(\theta_{eq})$ reste du même ordre de grandeur.

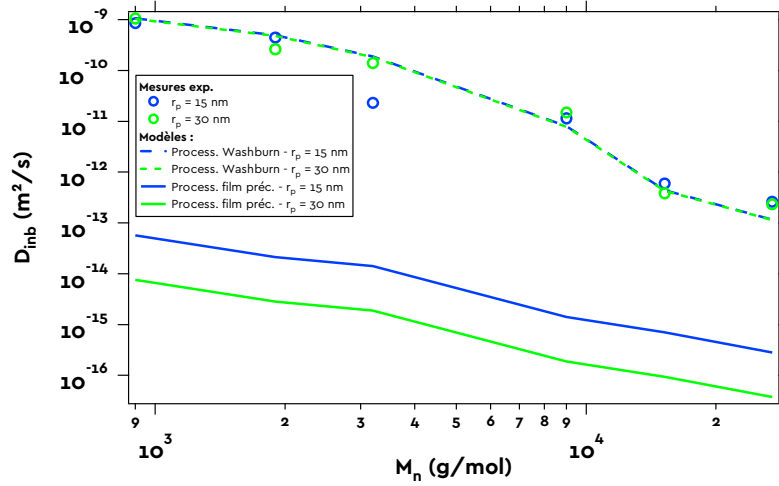


Figure V.17 : Coefficients de diffusion D_{imb} liés à l'imbibition spontanée de gouttes de PBd sur des pastilles de rayons différents (Z1165MP : $r_p = 15$ nm et Z1085 : $r_p = 30$ nm). Mesures expérimentales et prédictions des modèles d'imbibition de Washburn (en prenant θ_{eq} mesurés sur les gouttes s'étalant sur les wafers de silicium oxydés) et par le film précurseur.

Nous voyons que les mesures expérimentales sont en bon accord avec ce que prédit un processus de Washburn. De plus, nous voyons que le processus de Washburn prévoit les mêmes coefficients de diffusion d'imbibition pour les deux silices de rayon de pores r_p différents, alors qu'il prévoit que D_{imb} est proportionnel à r_p . Cependant, les silices Z1165MP et Z1085 diffèrent non seulement par leur taille de pore, mais également par leur fraction de pores ϕ_{pore} . Pour la seconde, le rayon r_p est doublé (30 nm contre 15 nm), mais ϕ_{pore} est plus faible (46% contre 63%). Les deux effets se compensent totalement. Nous n'avons pas testé d'autre type de silice.

Par ailleurs, le processus par avancée du film précurseur est de 3 à 5 ordres de grandeur plus lent, l'écart dépendant de la longueur des chaînes de PBd. Cependant, il est possible que ce processus soit plus rapide que celui de Washburn dans certaines conditions. Le rapport des deux coefficients de diffusion d'imbibition est égal à :

$$\frac{D_{film}}{D_{Wash}} = \frac{8h_1^2}{\gamma \cos \theta} \cdot \frac{D\eta}{r_p^3} \quad (V.15)$$

Le rapport des deux processus d'imbibition varie donc comme $D\eta/r_p^3$, donc d'après la Figure III.28-c, à 20°C, en M_n/r_p^3 .

Si on fait l'hypothèse que la variation de $D\eta$ peut se prolonger jusqu'à de très grandes masses ($D\eta \cong M_n \cdot 3 \cdot 10^{-16}$, avec M_n en g/mol, d'après Figure III.28-c), on en déduit que $D_{film}/D_{Wash} \sim M_n/r_p \cdot 10^{-4}$ avec M_n en g/mol et r_p en nm. On en déduit que si $r_p = 15$ nm, $D_{film}/D_{Wash} > 1$ lorsque $M_n > 3 \cdot 10^7$ g/mol, ce qui est une masse molaire très élevée.

V. Imbibition de la silice poreuse par le polybutadiène

De plus, D_{film}/D_{Wash} varie en r_p^{-3} . Par conséquent, il est possible de réduire la différence entre les deux procédés en réduisant la taille des pores. Bien entendu, on ne peut pas réduire r_p au-dessous de h_1 , sinon l'écoulement de film précurseur serait certainement perturbé. A titre d'exemple, si le rayon des pores r_p est réduit à 5 nm, $D_{film}/D_{Wash} > 1$ lorsque $M_n > 10^6$ g/mol.

Enfin, il est possible d'accroître D_{film} en modifiant les coefficients de diffusion liés à l'avancée du film précurseur en contrôlant les interactions à courte portée entre la silice et le PBd, par exemple en faisant varier la chimie de surface en lui greffant des chaînes de polymère.

L'imbibition spontanée du PBd dans les pastilles poreuses se fait, dans les conditions expérimentales de notre étude, selon un processus de Washburn. Cependant, il est possible que le processus d'imbibition par avancée du film précurseur rattrape le premier, et soit donc cinétiquement déterminant, si :

- M_n augmente
- r_p diminue
- γ diminue
- Le coefficient de diffusion lié à l'avancée du film précurseur est augmenté, en modifiant les interactions à courte portée entre le PBd et la silice.

3. Ce qu'il faut retenir sur l'imbibition spontanée de pastille poreuse

L'évolution temporelle d'une goutte déposée sur un substrat poreux suit 3 régimes. Tout d'abord la goutte s'étale sur le substrat, r_g augmente et θ décroît. Ensuite, la goutte entre dans le régime « bloqué », la ligne de contact est immobile, r_g est constant, et θ décroît. Enfin, lorsque θ atteint la valeur de θ_r , la goutte entre dans le dernier régime, dit « débloqué ». La ligne de contact se décroche, et r_g décroît alors que θ est constant.

L'imbibition spontanée suit une cinétique de diffusion. Le volume V_{imb} de liquide dans les pores obéit à $V_{imb} = \Sigma(D_{imb} \cdot t)^{1/2}$.

D_{imb} est indépendant de l'humidité relative tant que $RH < 95\%$. Lorsque RH est supérieur à 95%, les pores ayant un rayon r_p égale au rayon principal dans la distribution de taille des pores sont bouchés par des ponts capillaires. Le liquide doit contourner ces ponts capillaires, D_{imb} chute significativement.

Nous avons envisagé deux procédés d'avancée de liquide dans les pores :

- Processus d'imbibition de Washburn, où le liquide avance en volume dans les pores, tiré par la pression capillaire, et freiné par le cisaillement visqueux (écoulement de Poiseuille dans le pore). Dans ce cas, on a :

$$D_{Wash} = \frac{\gamma \cdot r_p \cdot \cos\theta}{2\eta} \phi_{pore}^2$$

Ce coefficient de diffusion est en bon accord avec les mesures expérimentales pour plusieurs longueurs de PBd et deux morphologies de silice poreuse différentes (r_p et ϕ_{pore} différents).

- Processus d'imbibition par avancée du film précurseur, dans lequel le liquide pénètre dans les pores par l'avancée d'un film précurseur. Dans ce cas :

$$D_{film} = D \cdot \phi_{pore}^2 \cdot \left(\frac{h_1}{r_p} \right)^2$$

A priori, ce processus peut être cinétiquement déterminant (par rapport au processus de Washburn) en diminuant r_p , augmentant M_n , en augmentant le coefficient de diffusion D lié à l'avancée film précurseur en modifiant la surface ou la composition du fondu de polymère.

Conclusion générale et questions ouvertes

Durant cette étude, nous avons étudié le mouillage de la silice par différents fondus de polymère. Nous avons d'abord mené des expériences d'étalement sur des substrats lisses afin de comprendre la structure des films de mouillage et les interactions mises en jeu. Dans un second temps nous avons observé l'imbibition spontanée de fondus de polymères sur des substrats de silice poreuse.

Nous avons confirmé ce qui a été rapporté dans la littérature : le PDMS est en conditions de mouillage total sur la silice (et sur les wafers de silicium oxydés). Le paramètre d'étalement est positif, ce qui signifie que le système réduit son énergie lorsque le liquide recouvre le substrat. Il se forme donc un film de mouillage, d'épaisseur nanométrique. La goutte s'étale sur son propre film, tirée par les forces capillaires, et n'est freinée que par le cisaillement visqueux dans le raccord entre la goutte et le film (les forces à longue portée dans le film de mouillage sont répulsives, donc ne freinent pas l'étalement de la goutte). Par conséquent, elle s'étale complètement jusqu'à ce que l'angle de contact soit nul : l'état d'équilibre est un film de liquide.

Nous avons ensuite mis en évidence le fait que le PBd et le PS sont en conditions de mouillage pseudo-partiel sur la silice pure et les wafers de silicium oxydés, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été décrit sur un système aussi simple (sans greffage de chaînes hydrophobes sur la surface, sans solution de tensioactif et sans molécules chargées). Les conditions de mouillage pseudo-partiel sous-entendent la présence d'interactions à longue portée (\sim nm) attractives à l'échelle des films de mouillage, se formant car le paramètre d'étalement S est positif comme dans le cas du mouillage total. Les forces à longue portée freinent donc la goutte, et celle-ci ne s'étale pas complètement : l'angle de contact à l'équilibre n'est pas nul. Il y a un équilibre entre la pression de Laplace dans la goutte et la pression de disjonction (liée aux interactions à longue portée) dans le film, mais également un équilibre des forces horizontales qui s'appliquent sur le raccord entre la goutte et le film. L'angle de contact à l'équilibre dépend des interactions mises en jeu à l'échelle des films de mouillage.

- **Films précurseur**

Nous avons pu observer que dans les films précurseurs, les chaînes de polymère ne sont pas dans un état dense, et forment un gaz 2D. Les chaînes sont isolées les unes des autres.

L'étalement du film précurseur obéit à un processus de diffusion, dont le coefficient de diffusion est constant pour le PBd et le PS, et dépendant de l'épaisseur de liquide pour le PDMS. Dans le second cas, le front du film précurseur présente une marche. Dans le processus de diffusion, la goutte joue le rôle de réservoir, en imposant une épaisseur de liquide h_1 constante à la base du film précurseur. h_1 est constant et ne dépend pas de la physico-chimie du système (humidité relative, épaisseur de silice sur le wafer de silicium, longueur des chaînes). h_1 ne dépend que de l'épaisseur à laquelle se fait la coupure moléculaire.

Dans le cas des films précurseurs de PBd, les chaînes (isolées) semblent se déplacer suivant plusieurs mécanismes :

Conclusion générale et questions ouvertes

- Les chaînes enchevêtrées à 20°C se déplaceraient selon un processus de reptation, en deux dimensions, entre des obstacles présents sur le substrat (peut être les groupes silanols) ou la chaîne elle-même, et le coefficient de diffusion D varie en $M_n^{-2,4}$.

- Les chaînes non enchevêtrées à 20°C, et toutes les longueurs de chaînes à 80°C obéiraient à une description de Rouse, où les chaînes avancent en bloc et le coefficient de diffusion D varie en M_n^{-1} .

La cinétique de ces mécanismes, et donc celle de l'avancée du film précurseur est par ailleurs indépendante de la physico-chimie du système.

• Films secondaires

Nous avons observé (seulement lors d'écoulement de PBd) des raccords atypiques entre les gouttes et les films précurseurs. Ils se présentent comme des films, d'épaisseurs supérieures à celles des films précurseurs. Nous pensons qu'il s'agit d'instabilités qui croissent au niveau du raccord entre la goutte et le film précurseur, sur toutes les épaisseurs auxquelles la pente du profil de pression de disjonction $d\Pi/dh$ est positive. Le film secondaire est donc en partie la conséquence d'interaction à longue portée. C'est une instabilité qui dépend également de la géométrie du raccord, donc du volume de liquide et de l'histoire de l'étalement de la goutte.

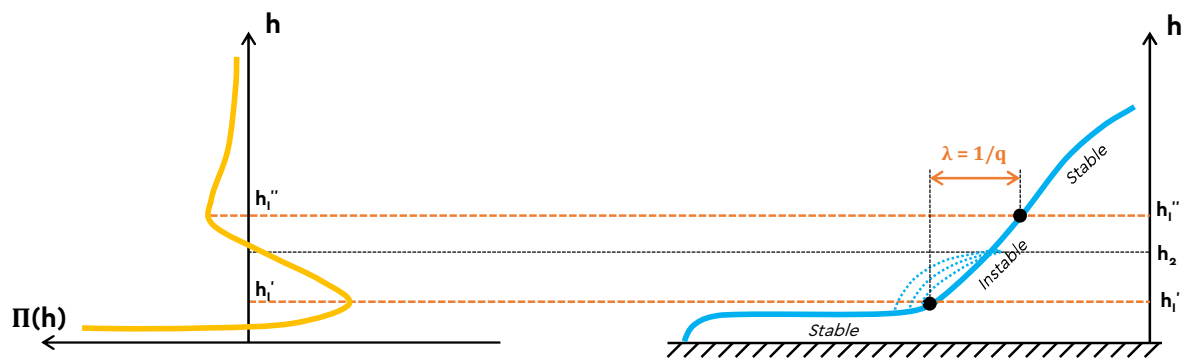


Figure C.1 : Schéma du départ du film secondaire.

L'épaisseur du film secondaire est inférieure ou égale à l'épaisseur maximale de la branche instable ($d\Pi/dh > 0$) de la pression de disjonction, et par conséquent dépend peu de M_n .

L'évolution de la distance du front du film secondaire au bord de la goutte suit une cinétique diffusive mettant en jeu un coefficient de diffusion effectif qui diminue lorsque la longueur des chaînes augmente. La loi de variation de celui-ci est peu claire. Aux temps long, le film secondaire s'arrête et devient instable. Un creux peut apparaître au niveau du raccord avec la goutte comme prévu dans le cas hydrodynamique pur.

La formation du film secondaire n'est possible que si la vitesse d'avancée de la ligne de contact est plus lente que le déplacement du front du secondaire, et est favorisée par :

- Les petites masses molaires
- Les faibles volumes de liquide déposé
- Les faibles épaisseurs de silice sur les wafers de silicium. Cela signifie qu'il ne peut pas se former de film secondaire sur la silice pure.
- Les humidités relatives de l'atmosphère élevées
- Les températures élevées
- Lorsque la goutte n'est pas déposée sur un wafer déjà recouvert de liquide

• Étalement macroscopique des gouttes

Il a été vérifié que la loi de Tanner, qui considère une goutte qui s'étale sur son propre film précurseur poussée par les forces capillaires et seulement freinée par les dissipations visqueuses au niveau du raccord entre la goutte et le film précurseur, est respectée par le PDMS qui est en mouillage total sur la silice.

Nous avons également mis en évidence que le PBd, en conditions de mouillage pseudo-partiel, obéit à une loi de Tanner modifiée, qui prend en compte des forces supplémentaires freinant l'étalement de la goutte et provenant d'interactions attractives dans le film précurseur. Par conséquent, à l'équilibre, la goutte a un angle de contact non nul, qui dépend de l'épaisseur h_1 du film précurseur et des interactions à longue portée, et très peu de la pression de Laplace, qui adopte spontanément une faible gamme de pression lorsqu'on laisse la goutte évoluer librement. Cet angle de contact à l'équilibre dépend également peu des paramètres physico-chimiques du système : l'humidité relative, l'épaisseur de silice sur le wafer de silicium et la longueur des chaînes.

Il peut cependant se produire un phénomène de déplacement de l'équilibre, lorsqu'il se forme un film secondaire. La goutte est en quasi-équilibre momentanément avec son film précurseur, lorsqu'un film secondaire se forme. Elle reprend ensuite son étalement, et la plupart du temps l'angle de contact diminue pour atteindre un nouvel angle d'équilibre plus faible. Les conditions d'observation du déplacement de l'équilibre sont identiques à celle de l'apparition des films secondaires.

• Imbibition spontanée de substrats poreux

Grâce à des expériences d'imbibition spontanée de goutte de PBd sur des pastilles de silice poreuse, nous avons mis en évidence que l'évolution du volume de polymère dans les pores suit une cinétique diffusive. Dans les conditions de nos observations, l'imbibition se fait selon un processus de Washburn, où le liquide entre en masse dans les pores, et le coefficient de diffusion lié à l'imbibition D_{Wash} est égal à :

$$D_{Wash} = \frac{\gamma \cdot r_p \cdot \cos\theta}{2\eta} \phi_{pore}^2$$

Il se forme tout de même un film précurseur (malgré l'absence de silicium dans le substrat et la pression de Laplace négative et de valeur absolue élevée), et l'avancée de ce film précurseur dans les pores conduit à un terme supplémentaire dans le volume imbibé dans le poreux qui suit également une cinétique diffusive, avec un coefficient de diffusion D_{film} qui dépend du coefficient de diffusion d'avancée du film précurseur :

$$D_{film} = D \cdot \phi_{pore}^2 \cdot \left(\frac{h_1}{r_p}\right)^2$$

Il est possible que ce processus soit plus rapide que l'imbibition en volume (processus de Washburn) si, dans le même temps : le rayon des pores est faible, la masse molaire du polymère est élevée ou si on augmente le coefficient de diffusion D lié à l'avancée film précurseur en modifiant la surface ou la composition du fondu de polymère. Dans ce cas, ce processus sera cinétiquement déterminant, et le liquide dans les pores ne sera pas en volume, seules les parois seront recouvertes.

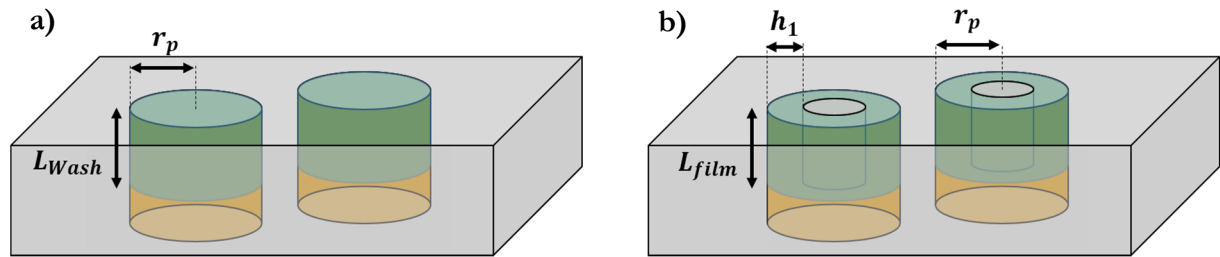


Figure C.2 : a) Processus d'imbibition d'un substrat poreux en volume (Washburn). b) Processus d'imbibition d'un substrat poreux par avancée du film précurseur.

Il ne faut pas négliger la présence d'eau sous forme de ponts capillaires dans les pores. En effet, lorsque l'humidité ambiante est de telle sorte que des ponts capillaires se forment dans la majorité des pores (lorsque l'humidité relative ambiante est supérieure à 95% sur la silice Z1065MP), le PBd ne peut pas franchir le pont capillaire, doit le contourner, et la cinétique d'imbibition est significativement réduite.

Questions ouvertes

Enfin, il reste quelques questions en suspens, nous allons ici en dresser la liste.

- Quelle est la conformation des chaînes de PBd confinées sur la surface de silice dans le film précurseur ? En effet, cette question est cruciale, car la conformation dépend des interactions fines qu'ont les chaînes avec la surface de la silice, à une échelle où on ne peut pas la considérer comme homogène. On peut supposer qu'étant plutôt hydrophobes, elles n'ont aucune affinité avec les groupes silanols, hydrophiles. Nous pouvons cependant imaginer une hybridation entre les doubles liaisons du PBd et les ponts siloxanes de la silice. La détermination de la nature de ces interactions nous permettrait de comprendre le paysage énergétique sur lequel les chaînes se déplacent dans le film précurseur, et de conclure sur les mécanismes d'avancée du film précurseur en fonction de la longueur du polymère et de la température. Cela nous permettrait également de préciser l'effet de l'adsorption de monomère dans l'énergie de confinement.
- Nous avons déterminé qualitativement l'allure des profils réels de l'énergie des films de PBd liés à toutes les interactions à longue portée et au confinement des chaînes en fonction de l'épaisseur de liquide, ainsi que de la pression de disjonction correspondante. Nous n'avons malheureusement pu en obtenir une valeur quantitative qu'en certaines valeurs d'épaisseurs précises. Afin d'avoir une estimation plus précise de ces profils, nous pouvons imaginer des expériences supplémentaires, sur des wafers de silicium non recouverts par de la silice, afin de déterminer une constante de Hamaker pour la contribution du silicium dans les forces de VdW. Notre compréhension de l'énergie de confinement de chaînes (pertes d'entropie en milieu confiné, adsorption des monomères sur la silice, etc...) reste également peu quantitative.
- Nous avons vu que Butt et al. [82] ont (probablement) observé l'étalement de gouttes en conditions de mouillage pseudo-partiel (du polyisoprène sur des wafers de silicium oxydés) en faisant varier la nature des bouts de chaîne. L'angle de contact à l'équilibre est modifié. Ils n'ont cependant pas observé les films de mouillage s'étant *a priori* formés, et nous ne

savons pas quel est le rôle des bouts de chaînes sur la cinétique d'avancée des films de mouillage, ainsi que dans l'énergie de confinement des chaînes.

- Nous avons déterminé que la naissance du film secondaire est en fait le début de croissance d'une instabilité au niveau du raccord entre la goutte et le précurseur. Afin d'étudier la cinétique de croissance de cette instabilité, il faut résoudre une équation différentielle instationnaire d'ordre 4, ce qui trop complexe pour entrer dans le cadre de cette étude. Un travail dédié à ce point permettrait néanmoins de pouvoir caractériser la cinétique de croissance des films secondaires et ainsi analyser plus en détail les différentes structures de profils observées.
- Nous avons observé que les films précurseurs se forment au-devant de gouttes qui s'étalent librement sur des substrats lisses. L'interface liquide aire de celles-ci adopte spontanément un rayon de courbure à l'équilibre qui ne varie que très peu d'une goutte à l'autre, même en faisant varier le volume sur plusieurs ordres de grandeurs. Par conséquent nous ne pouvons pas faire varier de façon contrôlée la pression de Laplace. Ceci permettrait de voir l'influence de la pression de capillaire sur l'étalement. De plus nous ne pouvons pas nous approcher du cas d'un ménisque se formant dans un pore. Dans ce cas la courbure est dans un sens opposé, et nous ne pouvons pas observer l'avancée de film précurseur lorsque la pression de Laplace est négative en déposant des gouttes sur un substrat plan. Il faudrait procéder à des dépôts de goutte sur des wafers de silicium sur lesquels des plots ont été lithographiés, ce qui permet de courber l'interface de la goutte dans le sens opposé, tout en permettant l'observation du film précurseur sur une surface lisse, comme cela est représenté sur le schéma suivant :

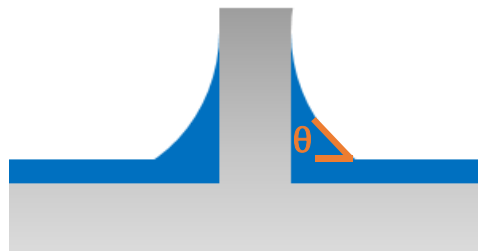


Figure C.3 : Schéma d'observation de film précurseur au contact d'une goutte soumise à une pression de Laplace négative grâce à la présence d'un plot lithographié.

- Nous avons estimé les contributions énergétiques des interactions de VdW pour les films nanométriques sur des wafers de silicium oxydés, qui sont lisses et non courbés. Dans le poreux, la situation est plus complexe, les pores sont rugueux, et sont de dimension nanométrique, donc inclus dans la portée des interactions de VdW. Par conséquent, il faut prendre en compte toutes les interfaces à portée des interactions de VdW, sur des films d'épaisseur non homogène. Le système devient rapidement complexe et l'estimation des interactions de VdW nécessiterait un travail dédié :

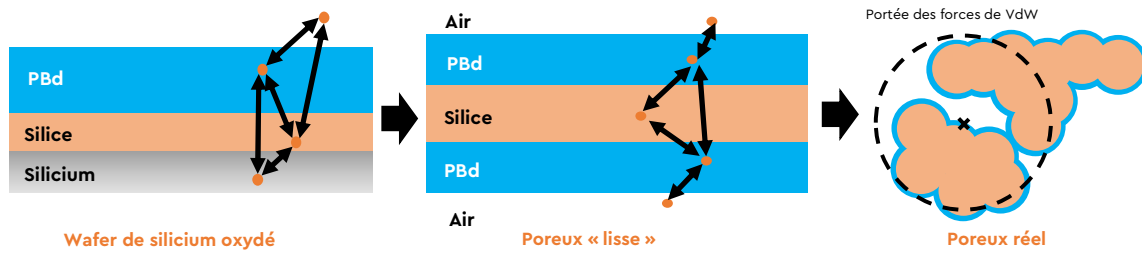


Figure C.4 : Passage du wafer de silicium oxydé aux agrégats de silice pour l'estimation des forces de VdW.

- Nous avons vu que les ponts capillaires ont un effet significatif dans le milieu poreux sur l'avancée du polymère en leur bloquant l'accès, ce qui force le polymère à contourner les ponts capillaires. Nous n'avons par contre pas quantifié précisément quelle est l'influence de l'eau adsorbée sur la silice sur l'étalement des films précurseur et des gouttes macroscopiques, et plus particulièrement sur les interactions de VdW, les molécules d'eau pouvant interagir avec les molécules de polymère comme nous pouvons le voir sur le schéma suivant :

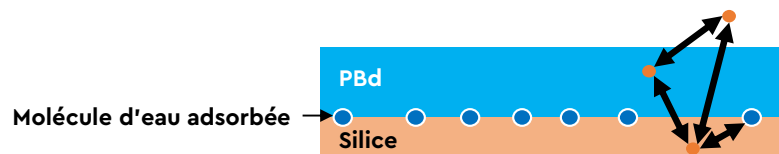


Figure C.5 : Interactions de VdW supplémentaires dues à l'eau adsorbée sur la silice.

Finalement, cette étude nous aura permis de comprendre plus en détail les mécanismes mis en jeu dans le mouillage pseudo-partiel. Malgré un système silice – polymère non chargé - air relativement simple, des mécanismes complexes sont mis en œuvre, tels que la croissance d'instabilité, ce qui fait que l'état d'équilibre dépend, en plus de la physico-chimie du système, de la géométrie adoptée par le liquide et de l'histoire de l'écoulement.

Annexe 1

Energie surfacique liée au confinement des chaînes

Nous avons vu dans le paragraphe I.1.C.ii que l'énergie surfacique liée à la perte d'entropie de chaînes confinées dans un film ayant une épaisseur de l'ordre de la longueur du segment de Kuhn b , et isolées (ce qui est le cas dans le film précurseur, voir section III.1.A), est donnée par l'équation suivante :

$$E_{conf} \approx \frac{k_b T}{b^2} \quad (A.1)$$

Ce qui, dans le cas d'un film de PBd, avec $b = 1$ nm, donne $E_{conf} = 3.10^{-3}$ J/m².

Cependant, il faut prendre en compte des interactions supplémentaires dans un film confiné, différentes de VdW ou des interactions interfaciales liées aux tensions superficielles. En effet, dans le film confiné, les monomères adsorbés sur le substrat ne sont plus en proportion négligeables, et le gain d'énergie correspondant est à prendre en considération.

Nous allons dans cette partie déterminer l'expression de cette énergie d'adsorption. Pour cela, considérons une chaîne idéale confinée dans un film d'épaisseur D_{ads} avec un certain nombre de monomères adsorbés, telle représenté en Figure A.1.

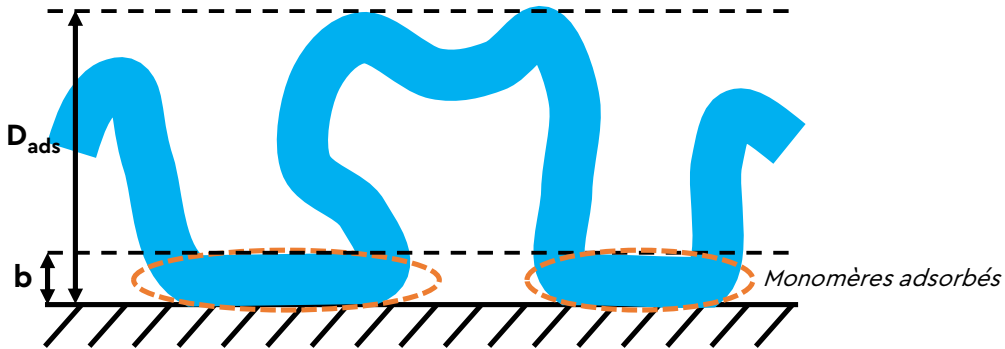


Figure A.1 : Schéma de l'adsorption de monomères pour une chaîne confinée dans un plan d'épaisseur D_{ads} proche de la longueur du segment de Kuhn b .

Soit un volume caractéristique $V_{ads} = D_{ads}^3$. La surface de substrat située sous V_{ads} est tout simplement D_{ads}^2 . Par conséquent, le volume dans lequel des monomères peuvent s'adsorber est $b.D_{ads}^2$.

Maintenant, on définit g_{ads} , tel que dans V_{ads} , il y ait g_{ads} segments de Kuhn. On cherche x , le nombre de segments de Kuhn adsorbés sur le substrat, donc dans un volume égal à $b.D_{ads}^2$. Il vient :

$$x = \frac{b.D_{ads}^2.g_{ads}}{D_{ads}^3} = \frac{b.g_{ads}}{D_{ads}} \quad (A.2)$$

A1. Energie surfacique liée au confinement des chaînes

Pour une chaîne isolée de N monomères, l'énergie liée à ces segments de Kuhn adsorbés est égale au produit du gain d'énergie δE_{ads} par segment de Kuhn adsorbé par le nombre de segments de Kuhn adsorbés (soit x multiplié par le nombre de volume V_{ads} occupés par une chaîne isolée) :

$$F_{ads} = -\delta E_{ads} \cdot \frac{N}{g_{ads}} \cdot x \quad (A.3)$$

$$F_{ads} = -\delta E_{ads} \cdot \frac{Nb}{D_{ads}} \quad (A.4)$$

C'est une énergie par chaîne isolée, donc la contribution à l'énergie surfacique du film est donnée par l'expression suivante (R_0 étant la distance bout à bout de la chaîne idéale gaussienne, donc non modifiée par le confinement dans les directions parallèles au substrat) :

$$\frac{F_{ads}}{R_0^2} = \frac{F_{ads}}{Nb^2} = -\frac{\delta E_{ads}}{b \cdot D_{ads}} \quad (A.5)$$

Si nous considérons un film d'épaisseur b , alors on a $D_{ads} = b$, et dans ce cas :

$$\frac{F_{ads}}{R_0^2} = -\frac{\delta E_{ads}}{b^2} \quad (A.6)$$

Et l'énergie de confinement du film est égale à :

$$E_{conf} \approx \frac{k_b T}{b^2} - \frac{\delta E_{ads}}{b^2} \quad (A.7)$$

A priori, δE_{ads} est au-moins du même ordre de grandeur que $k_b T$, car la coupure moléculaire à S due aux interactions interfaciales compense totalement les effets de perte entropique. Cela sous-entend que le gain d'énergie lorsqu'un monomère s'adsorbe sur le substrat est conséquent, donc supérieur à $k_b T$.

L'énergie surfacique de confinement E_{conf} n'est donc pas de l'ordre de 10^{-3} J/m², et ne domine pas nécessairement les interactions de VdW (E_{vdw} de l'ordre de 10^{-4} J/m² lorsque $h \sim b$). Cependant, nous ne pouvons pas quantifier plus précisément δE_{ads} sans savoir de quelle façon le PBD s'adsorbe à la surface de la silice.

Annexe 2

Equation de lubrification dans les raccords entre les gouttes et les films de mouillage

Nous allons dans cette annexe calculer une relation entre la variation d'épaisseur h au niveau d'un raccord et le gradient de pression dans ce raccord. Nous considérons donc un raccord en géométrie plane :

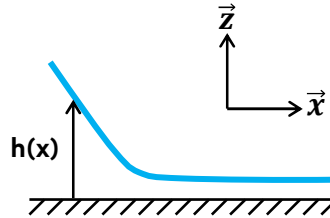


Figure A.2 : Schéma du raccord d'une goutte en géométrie plane.

Nous partons de l'équation de Navier-Stokes de l'écoulement d'un film fluide :

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right] = -\vec{\nabla} P + \eta \nabla^2 \vec{v} \quad (A.8)$$

Nous sommes en régime laminaire, nous pouvons donc négliger le terme convectif $(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}$. De plus, nous négligeons aussi le terme en $\partial v / \partial t$, faible devant le terme visqueux, car nous sommes dans un régime où le nombre de Reynolds est petit. Nous nous plaçons également dans l'hypothèse de lubrification (les interfaces sont presque horizontales) : la variation spatiale de la vitesse se fait principalement dans la dimension verticale. Nous négligeons la pesanteur, P ne dépend pas de z .

En projetant sur l'axe x et en écrivant $\vec{v} = v \cdot \vec{x}$, l'équation (A.8) devient :

$$\frac{dP}{dx} + \eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = 0 \quad (A.9)$$

Dans le raccord, les conditions aux limites prises sont simples et classiques :

$$\begin{aligned} & \text{- Pas de glissement à la paroi : } v(z=0) = 0 \\ & \text{- Surface libre : } \frac{\partial v}{\partial z}(z=h) = 0 \end{aligned} \quad (A.10)$$

La pression P étant complètement indépendante de la coordonnée z , on peut écrire d'après (A.9) :

$$v = -\frac{1}{\eta} \frac{dP}{dx} z^2 + C_1 z + C_2 \quad (A.11)$$

Où C_1 et C_2 sont des constantes que l'on peut déterminer grâce aux conditions aux limites (A.10) :

$$v = -\frac{1}{\eta} \frac{dP}{dx} (z^2 - 2hz) \quad (A.12)$$

A2. Equation de lubrification dans les raccords

Nous en déduisons le flux de liquide $Q(x, t) = \int_0^{h(x,t)} v(z) dz$:

$$Q(x, t) = -\frac{2h(x, t)^3}{3\eta} \frac{dP}{dx} \quad (A.13)$$

Maintenant, nous allons analyser la conservation de la masse pour un fluide incompressible nous donne :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\text{div}(Q) \quad (A.14)$$

Nous en déduisons une équation de la variation temporelle de h :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial Q}{\partial x} \quad (A.15)$$

Et on retrouve une équation de Reynolds nous donnant une relation entre l'épaisseur de liquide h et la pression P dans le film en injectant l'équation (A.13) dans (A.15) :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{2h^3}{3\eta} \frac{\partial P}{\partial x} \right] \quad (A.16)$$

Annexe 3

Calcul de la formation des ponts capillaires

Soit un tube capillaire cylindrique de rayon r_p . Nous étudions la formation d'un pont capillaire de longueur L , c'est-à-dire la condensation d'eau présente dans l'atmosphère dans un pore (voir Figure A.3). L'eau mouille totalement la silice (angle de contact eau/silice $\theta = 0$). On cherche les conditions géométriques pour lesquelles un pont capillaire se forme à partir de la vapeur.

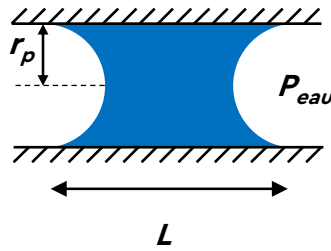


Figure A.3 : Pont capillaire de longueur L se formant dans un pore cylindrique de rayon r_p .

Calculons la variation d'énergie ΔE_{pont} liée à la formation de ce pont capillaire. Elle est égale à la somme de l'énergie liée au changement d'état vapeur \rightarrow liquide et des énergies de surface.

$$\Delta E_{pont} = V_{pont} \cdot \Delta e + L \cdot 2\pi r_p \cdot (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + 2\gamma \cdot \Sigma_{ménisque} \quad (A.17)$$

Où V_{pont} est le volume de liquide dans le pont capillaire, Δe est la variation d'énergie volumique de changement d'état et $\Sigma_{ménisque}$ la surface d'un ménisque dans le tube capillaire.

Notons que la surface de silice est de haute énergie, donc γ_{sv} est élevé. On suppose donc que $\gamma_{sl} - \gamma_{sv}$ est négatif. Par conséquent, ΔE_{pont} décroît lorsque L augmente à r_p fixé. Le problème devient donc un problème de nucléation d'un pont capillaire : nous cherchons donc à savoir si un petit pont commence à se former, donc quand $L = 2r_p$ (voir Figure A.4).

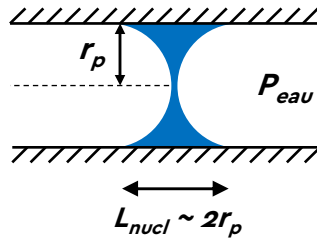


Figure A.4 : Pont capillaire au moment où il commence à se former, $L = 2r_p$.

On a V_{pont} égal à $L\pi r_p^2 - (4/3)\pi r_p^3$ et $\Sigma_{ménisque} = 2\pi r_p^2$ car le ménisque est une hémisphère. Dans ce cas, $\Delta E_{pont}(r_p)$ devient :

A3. Calcul de la formation des ponts capillaires

$$\Delta E_{pont} = \left(2\pi r_p^3 - \frac{4}{3}\pi r_p^3 \right) \cdot \Delta e + 4\pi r_p^2 \cdot (\gamma_{sl} + \gamma - \gamma_{sv}) \quad (A.18)$$

En en déduit, d'après la relation (I.3) :

$$\Delta E_{pont} = \left(\frac{2}{3}\pi r_p^3 \right) \cdot \Delta e - 4\pi r_p^2 \cdot S \quad (A.19)$$

$\Delta E_{pont} < 0$ aux petits rayons de pores, et $\Delta E_{pont} > 0$ aux grands rayons. Il existe donc un r^* tel que $\Delta E_{pont}(r^*) = 0$, donc :

$$\left(\frac{2}{3}\pi r^{*3} \right) \cdot \Delta e = 4\pi r^{*2} \cdot S \quad (A.20)$$

$$r^* = \frac{6S}{\Delta e} \quad (A.21)$$

Lorsque $r < r^*$, il est favorable en énergie de former un pont capillaire. Nous pouvons remarquer ici que les ponts capillaires nucléent d'abord dans les pores de rayon r_{min}^* , qui est le rayon où la variation d'énergie $\Delta E_{pont}(r^*)$ est minimum. Ce minimum r_{min}^* est égal à $r^*/3$.

Il nous reste à calculer Δe , le gain d'énergie volumique au changement d'état. Par définition, $\Delta e = \Delta G/V_m$, V_m étant le volume molaire de l'eau et ΔG la variation d'énergie au changement d'état.

Or $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, et pour un changement d'état isotherme :

$$\Delta G = L_{cond} - T \cdot \frac{L_{cond}}{T_{cond}} \quad (A.22)$$

L_{cond} étant la chaleur latente et T_{cond} la température de changement d'état. On en déduit :

$$\Delta G = L_{cond} \left(1 - \frac{T}{T_{cond}} \right) \quad (A.23)$$

$$\Delta e = \frac{L_{cond}}{V_m} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{cond}} \right) \quad (A.24)$$

Or, d'après la relation de Clapeyron intégrée dans le cas de l'équilibre fusion-solidification, on a :

$$P_{eq} = P_{ref} \cdot e^{\frac{L_{cond}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{eq}} \right)} \quad (A.25)$$

Dans notre problème, $P_{ref} = P_{sat}$, $T_{ref} = T_{cond}$, $P_{eq} = P_{eau}$ et $T_{eq} = T$, donc :

$$P_{eau} = P_{sat} \cdot e^{\frac{L_{cond}}{RT} \left(\frac{T}{T_{cond}} - 1 \right)} \quad (A.26)$$

$$\ln \left(\frac{P_{eau}}{P_{sat}} \right) = \frac{L_{cond}}{RT} \left(\frac{T}{T_{cond}} - 1 \right) \quad (A.27)$$

Et comme la définition de l'humidité relative RH est $RH = P_{eau}/P_{sat}$, on en déduit :

$$L_{cond} \left(1 - \frac{T}{T_{cond}} \right) = -RT \cdot \ln(RH) \quad (A.28)$$

Donc d'après (A.24) :

A3. Calcul de la formation des ponts capillaires

$$\Delta e = - \frac{RT \cdot \ln(RH)}{V_m} \quad (A.29)$$

Et finalement, en injectant dans (A.21) :

$$r^* = - \frac{6S \cdot V_m}{RT \cdot \ln(RH)} \quad (A.30)$$

Références

- [1] W. B. Hardy, « III. The spreading of fluids on glass », *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, avr. 1919.
- [2] L. H. Tanner, « The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces », *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 12, n° 9, p. 1473-1484, 2001.
- [3] E. Guyon, J.-P. Hulin, et L. Petit, « Hydrodynamique Physique », 2001.
- [4] J. D. McGraw, N. M. Jago, et K. Dalnoki-Veress, « Capillary levelling as a probe of thin film polymer rheology », *Soft Matter*, vol. 7, n° 17, p. 7832, 2011.
- [5] J. Bico, « Mécanismes d' imprégnation : Surfaces texturées , Bigouttes , Poreux », 2000.
- [6] P. G. De Gennes, « Wetting: Statics and dynamics », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 57, n° 3, p. 827-863, 1985.
- [7] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, et J. Meunier, « Wetting and spreading », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, n° 2, p. 739-805, 2009.
- [8] G. Guena, C. Poulard, et A. M. Cazabat, « The dynamics of evaporating sessile droplets », *Colloid J.*, vol. 69, n° 1, p. 1-8, févr. 2007.
- [9] D. P. G. Gennes et F. Brochard-Wyart, *Gouttes, Bulles, Perles Et Ondes*, Belin. 2005.
- [10] R. G. Cox, « The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow », *J. Fluid Mech.*, vol. 168, n° -1, p. 169, juill. 1986.
- [11] O. V. Voinov, « Hydrodynamics of wetting », *Fluid Dyn.*, vol. 11, n° 5, p. 714-721, 1977.
- [12] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1985.
- [13] M. A. Green et M. J. Keevers, « Optical properties of intrinsic silicon at 300 K », *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 3, n° 3, p. 189-192, 1995.
- [14] N. Sultanova, S. Kasarova, et I. Nikolov, « Dispersion properties of optical polymers », in *Acta Physica Polonica A*, 2009, vol. 116, n° 4, p. 585-587.
- [15] J. Seo et L. P. Lee, « Fluorescence amplification by self-aligned integrated microfluidic optical systems », in *TRANSDUCERS 2003 - 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Digest of Technical Papers*, 2003, vol. 2, p. 1136-1139.
- [16] G. Guéna, C. Poulard, M. Voué, J. De Coninck, et A. M. Cazabat, « Evaporation of sessile liquid droplets », *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 291, n° 1-3, p. 191-196, déc. 2006.
- [17] F. Heslot, N. Fraysse, et A. M. Cazabat, « Molecular layering in the spreading of wetting liquid drops », *Nature*, vol. 338, n° 6217, p. 640-642, 1989.
- [18] F. Heslot, A. M. Cazabat, et P. Levinson, « Dynamics of wetting of tiny drops: Ellipsometric study of the late stages of spreading », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, n° 11, p. 1286-1289, 1989.
- [19] M. Valignat, G. Oshanin, S. Vilette, A. Cazabat, et M. Moreau, « Molecular Weight Dependence of Spreading Rates of Ultrathin Polymeric Films », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 24, p. 5377-5380, 1998.
- [20] S. Vilette, M. P. Valignat, a M. Cazabat, L. Jullien, et F. Tiberg, « Wetting on the molecular scale and the role of water. A case study of wetting of hydrophilic silica surfaces », *Langmuir*, vol. 12, n° 12, p. 825-830, 1996.

- [21] B. M. Law, A. Mukhopadhyay, J. R. Henderson, et J. Y. Wang, « Wetting of Silicon Wafers by n - Alkanes », *Langmuir*, vol. 19, n° 20, p. 8380-8388, 2003.
- [22] M. S. Zbik et R. L. Frost, « PDMS spreading morphological patterns on substrates of different hydrophilicity in air vacuum and water », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 344, n° 2, p. 563-574, 2010.
- [23] C. N. C. Lam, R. H. Y. Ko, L. M. Y. Yu, A. Ng, D. Li, M. L. Hair, et A. W. Neumann, « Dynamic Cycling Contact Angle Measurements: Study of Advancing and Receding Contact Angles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 243, n° 1, p. 208-218, nov. 2001.
- [24] M. J. Mackel, S. Sanchez, et J. a Kornfield, « Humidity-dependent wetting properties of high hysteresis surfaces. », *Langmuir*, vol. 23, n° 1, p. 3-7, 2007.
- [25] P. Silberzan et L. Léger, « Evidence for a new spreading regime between partial and total wetting », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, n° 2, p. 185-188, 1991.
- [26] P. Silberzan et L. Léger, « Spreading of high molecular weight polymer melts on high energy surfaces », *Macromolecules*, vol. 25, p. 1267-1271, 1992.
- [27] L. Leger et P. Silberzan, « The spreading of drops on solid surfaces », *J. Phys. Condens. Matter*, 1990.
- [28] X. Zheng, B. Sauer, J. Alsten, S. Schwarz, M. Rafailovich, J. Sokolov, et R. M., « Reptation dynamics of a polymer melt near an attractive solid interface », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, n° 3, p. 407-410, 1995.
- [29] B. Saramago, « Thin liquid wetting films », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 15, n° 5, p. 330-340, 2010.
- [30] F. Brochard-Wyart, J. Meglio, D. Quere, et P. Gennes, « Spreading of Nonvolatile Liquids in a Continuum Picture », *Langmuir*, vol. 12, n° 8, p. 335-338, 1991.
- [31] F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, H. Hervet, et C. Redon, « Wetting and slippage of polymer melts on semi-ideal surfaces », *Langmuir*, vol. 10, p. 1566-1572, 1994.
- [32] R. Seemann, S. Herminghaus, et K. Jacobs, « Dewetting Patterns and Molecular Forces: A Reconciliation », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, n° 24, p. 5534-5537, 2001.
- [33] D. Seveno, a. Vaillant, R. Rioboo, H. Adão, J. Conti, et J. De Coninck, « Dynamics of wetting revisited », *Langmuir*, vol. 25, n° 22, p. 13034-13044, nov. 2009.
- [34] G. Reiter, « Unstable thin polymer films: rupture and dewetting processes », *Langmuir*, vol. 9, n° 1993, p. 1344-1351, 1993.
- [35] H. P. Kavehpour, B. Ovryn, et G. H. McKinley, « Microscopic and macroscopic structure of the precursor layer in spreading viscous drops. », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, n° 1, p. 196104, nov. 2003.
- [36] H. Kim, C. Mate, K. Hannibal, et S. Perry, « How Disjoining Pressure Drives the Dewetting of a Polymer Film on a Silicon Surface », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, n° 17, p. 3496-3499, 1999.
- [37] C. M. Mate, « Anomalous diffusion kinetics of the precursor film that spreads from polymer droplets », *Langmuir*, vol. 28, n° 49, p. 16821-16827, 2012.
- [38] R. Seemann, S. Herminghaus, et K. Jacobs, « Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, n° 21, p. 4925-4938, 2001.
- [39] R. R. Thomas, R. A. Beisky, F. B. Kaufman, et T. Juergen, « Wettability of Polished Silicon Oxide Surfaces », vol. 143, n° 1, p. 643-648, 1996.
- [40] B. Frank, A. P. Gast, T. P. Russell, H. R. Brown, et C. J. Hawker, « Polymer mobility in thin films », *Macromolecules*, vol. 29, n° 20, p. 6531-6534, 1996.

- [41] T. Vilmin et E. Raphaël, « Dewetting of thin polymer films », *Eur. Phys. J. E*, vol. 21, n° 2, p. 161-174, 2006.
- [42] V. A. Persegian, *Van der Waals Forces*. 2011.
- [43] M. Rubinstein et R. H. Colby, « Polymer physics », *Polymer International*. p. 440, 2003.
- [44] D. Ausserré, « Chaînes idéales confinées : du dilué au fondu », *J. Phys. II*, vol. 6, p. 1405-1410, 1996.
- [45] P. G. De Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press., Cornell Un. 1979.
- [46] L. Du, H. Bodiguel, C. Cottin, et A. Colin, « Dynamics of liquid-liquid menisci in pseudo-partial wetting », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 68, p. 3-6, 2013.
- [47] L. Du, H. Bodiguel, et A. Colin, « Thermally activated depinning motion of contact lines in pseudopartial wetting », *Phys. Rev. E*, vol. 90, n° 1, p. 012402, juill. 2014.
- [48] M. Ilton, P. Stasiak, M. W. Matsen, et K. Dalnoki-Veress, « Quantized Contact Angles in the Dewetting of a Structured Liquid ».
- [49] N. V. Churaev, B. V. Derjaguin, et V. M. Muller, *Surface Forces*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [50] N. V Churaev, N. V. C. Wetting, et D. P. Appliquee, « Wetting films and wetting », *Rev. Phys. Appl.*, vol. 23, n° 6, p. 975-987, 1988.
- [51] E. K. Yeh, J. Newman, et C. J. Radke, « Equilibrium configurations of liquid droplets on solid surfaces under the influence of thin-film forces Part II. Shape calculations », *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 156, p. 525-546, 1999.
- [52] V. Starov, « Static contact angle hysteresis on smooth, homogeneous solid substrates », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 291, n° 2, p. 261-270, 2012.
- [53] K. D. Humfeld et S. Garoff, « Geometry-driven wetting transition. », *Langmuir*, vol. 20, n° 21, p. 9223-6, 2004.
- [54] H. Xu, D. Shirvanyants, K. Beers, K. Matyjaszewski, M. Rubinstein, et S. S. Sheiko, « Molecular motion in a spreading precursor film », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, n° 20, p. 1-4, 2004.
- [55] M. Voue, M. P. Valignat, G. Oshanin, a M. Cazabat, et J. De Coninck, « Dynamics of spreading of liquid microdroplets on substrates of increasing surface energies », *Langmuir*, vol. 14, n° 20, p. 5951-5958, 1998.
- [56] R. Bruinsma, « Slow spreading of polymer melts », *Macromolecules*, vol. 23, n° 1, p. 276-280, 1990.
- [57] F. Brochard-Wyart et P. G. de Gennes, « Spreading laws for liquid polymer droplets : interpretation of the « foot » », *J. Phys. Lettres*, vol. 45, n° 12, p. 597-602, 1984.
- [58] F. Bacri, L. and Brochard-Wyart, « Droplet suction on porous media », *Eur. Phys. J. E*, vol. 3, p. 87-97, 2000.
- [59] J. Roovers et P. M. Toporowski, « Characteristic Ratio and Plateau Modulus of 1,2-Polybutadiene. A Comparison with Other Rubbers », *Rubber Chem. Technol.*, vol. 63, n° 5, p. 734-746, nov. 1990.
- [60] T. Gkourmpis et G. R. Mitchell, « Experimentally driven atomistic model of 1,2 polybutadiene », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 5, p. 053505, févr. 2014.
- [61] J. E. Mark, *Physical properties of polymers handbook*, Woodbury, . 1996.
- [62] R. H. Colby, L. J. Fetters, et W. W. Graessley, « The melt viscosity-molecular weight relationship for linear polymers », *Macromolecules*, vol. 20, n° 9, p. 2226-2237, 1987.

- [63] B. Pottier, G. Ducouret, C. Fretigny, F. Lequeux, et L. Talini, « High bandwidth linear viscoelastic properties of complex fluids from the measurement of their free surface fluctuations », *Soft Matter*, vol. 7, n° 17, p. 7843-7850, 2011.
- [64] K. L. Johnson, K. Kendall, et A. D. Roberts, « Surface Energy and the Contact of Elastic Solids », *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 324, n° 1558, p. 301-313, sept. 1971.
- [65] F. Brochard-Wyart, R. Fondecave, et M. Boudoussier, « Wetting of antagonist mixtures: the 'leak out' transition », *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 38, n° 9-10, p. 1033-1047, juin 2000.
- [66] R. Fondecave et F. B. Wyart, « Wetting laws for polymer solutions », *Europhys. Lett.*, vol. 37, n° 2, p. 115-120, janv. 1997.
- [67] J. D. Le Grange, J. L. Markham, et C. R. Kurkjian, « Effects of Surface Hydration on the Deposition of Silane Monolayers on Silica », *Langmuir*, vol. 9, p. 1749-1763, 1993.
- [68] R. M. A. Azzam et N. M. Bashara, « Ellipsometry and polarized light / R. M. A. Azzam and N. M. Bashara. », 1978.
- [69] I. J. Malik, « Surface Roughness of Silicon Wafers on Different Lateral Length Scales », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, n° 5, p. L75, 1993.
- [70] V. J. V. Novotny, I. Hussla, J.-M. J. Turllet, et M. R. M. Philpott, « Liquid polymer conformation on solid surfaces », *J. Chem. Phys.*, vol. 90, n° 10, p. 5861-5868, 1989.
- [71] John Crank, *Mathematics of Diffusion*, Oxford Uni. 1975.
- [72] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, vol. 53, n° 9. 2011.
- [73] G. Beaune, T. V. Stirbat, N. Khalifat, O. Cochet-Escartin, S. Garcia, V. V. Gurchenkov, M. P. Murrell, S. Dufour, D. Cuvelier, et F. Brochard-Wyart, « How cells flow in the spreading of cellular aggregates. », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 111, n° 22, p. 8055-60, juin 2014.
- [74] R. Meier, A. Herrmann, B. Kresse, A. F. Privalov, D. Kruk, F. Fujara, et E. A. Rössler, « Long-Time Diffusion in Polymer Melts Revealed by 1 H NMR Relaxometry », *ACS Macro Lett.*, vol. 2, n° 2, p. 96-99, 2013.
- [75] A. Guillermo et J. P. Cohen Addad, « Quantitative nuclear magnetic resonance characterization of long-range chain dynamics: Polybutadiene, polyethylene-oxide solution », *J. Chem. Phys.*, vol. 116, n° 7, p. 3141-3151, 2002.
- [76] F. Lange, P. Judeinstein, C. Franz, B. Hartmann-Azanza, S. Ok, M. Steinhart, et K. Saalw??chter, « Large-scale diffusion of entangled polymers along nanochannels », *ACS Macro Lett.*, vol. 4, n° 5, p. 561-565, 2015.
- [77] J. H. Jang, T. Haliloglu, E. D. Von Meerwall, et W. L. Mattice, « Effect of vinyl content on self-diffusion in polybutadiene melts », *Macromolecules*, vol. 33, n° 11, p. 4271-4277, 2000.
- [78] N. . Churaev, V. . Starov, et B. . Derjaguin, « The shape of the transition zone between a thin film and bulk liquid and the line tension », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 89, n° 1, p. 16-24, 1982.
- [79] S. L. Cormier, J. D. McGraw, T. Salez, E. Raphaël, et K. Dalnoki-Veress, « Beyond tanner's law: Crossover between spreading regimes of a viscous droplet on an identical film », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, n° 15, p. 1-5, 2012.
- [80] M. Benzaquen, P. Fowler, L. Jubin, T. Salez, K. Dalnoki-Veress, et E. Raphaël, « Approach to universal self-similar attractor for the levelling of thin liquid films. », *Soft Matter*, vol. 10, n° 43, p. 8608-14, 2014.
- [81] S. Wu, « Surface and Interfacial Tensions of Polymer Melts. 11. Poly(methyl methacrylate), Poly(n-

- butyl methacrylate) and Polystyrene », *Delaware*, 1989.
- [82] C. Liu, E. Bonaccorso, M. Sokuler, K. A. Günter, et H. J. Butt, « Dynamic wetting of polyisoprene melts: Influence of the end group », *Langmuir*, vol. 26, n° 4, p. 2544-2549, 2010.
- [83] E. W. Washburn, « The Dynamics of Capillary Flow », *Phys. Rev.*, vol. 17, n° 3, p. 273-283, mars 1921.

Résumé : la silice de précipitation, poreuse à l'échelle de 10 nm, a de nombreuses applications industrielles dans lesquelles elle est mélangée avec des fondus de polymère, composés de molécules de dimension nanométrique. La surface de la silice est de haute énergie, si bien qu'elle tend à être recouverte par la plupart des liquides. Par conséquent, lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur la surface de la silice, un film « précurseur » s'étale au-devant de celle-ci, avec une épaisseur de l'ordre du nm. À l'aide d'observations macroscopiques et par imagerie ellipsométrique, nous avons mis en évidence que le polybutadiène et le polystyrène sont en conditions de mouillage pseudo-partiel avec la silice : une goutte macroscopique coexiste à l'équilibre avec le film précurseur en raison de la présence de forces à longue portée attractive à l'échelle du film. Le film précurseur est en fait formé de molécules quasi-isolées qui diffusent avec un coefficient de diffusion égal au coefficient d'auto diffusion mesuré en volume. Ceci nous donne des indications précieuses sur les interactions polymère/silice. Par ailleurs nous observons dans certains cas la croissance d'une instabilité, prenant la forme d'un film « secondaire » d'épaisseur supérieure à celle du film précurseur. Le polydiméthylsiloxane est quant à lui en conditions de mouillage total sur la silice, et seul un film existe à l'équilibre, les forces à longues portées étant répulsives. L'imbibition de la silice poreuse peut également se relier à ces observations. Finalement, nous déduisons que le film précurseur pour des faibles masses de polymères a peu d'impact sur la dynamique d'imbibition de pastilles de silice poreuse.

Mots-clés : mouillage, silice, fondus de polymère, mouillage pseudo-partiel, films de mouillages, diffusion, imbibition poreux, polybutadiène.

Abstract: precipitated silica, which is porous at the 10 nm scale, has various industrial uses where it is mixed with polymer melts, with characteristic molecular sizes in the nanometer range. Having a high surface energy, silica tends to be covered by most liquids. As a consequence, when a liquid droplet is deposited on silica surfaces, a thin “precursor” film spreads in front of the droplet, with a thickness of a few nanometers. By combining macroscopic observations and ellipsometry imaging, we found that polybutadiene and polystyrene melts on silica are in pseudo-partial wetting conditions, for which a droplet coexists with a precursor film at equilibrium, due to attractive long range forces at the film length scale. The precursor film is composed of quasi-isolated molecules diffusing in two dimensions with a diffusion coefficient equal to the bulk self-diffusion coefficient. This provides valuable information on the polymer/silica interactions. Furthermore, we occasionally observe the growth of an instability, as a “secondary” film which is thicker than the precursor film. In contrast, polydimethylsiloxane melts are in total wetting conditions on silica: at equilibrium, a polymer film covers the silica surface and no droplets coexist with the film, due to repulsive long range forces. Our observations of the imbibition of porous silica by polymer melts were related to these results. Eventually, for low molar mass polymers, we find that the precursor film has no significant impacts on porous silica pellets imbibition.

Keywords: wetting, silica, polymer melts, pseudo-partial wetting, wetting films, diffusion, porous imbibition, polybutadiene.